



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**JESSE SAARI**

**ATOMIKERROSKASVATUSMENETELMÄLLÄ KASVATETUN  
TITAANIDIOKSIDIKALVON OMINAISUUDET VALOSÄHKÖ-  
KEMIALLISSA VEDEN HAJOTTAMISESSA**

Diplomityö

Tarkastajat: professori Mika Valden  
tutkijatohtori Harri Ali-Löytty

Tarkastajat ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 09.11.2016

# TIIVISTELMÄ

## **JESSE SAARI: Atomikerroskasvatusmenetelmällä kasvatetun titaanidioksidikalvon ominaisuudet valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa**

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 74 sivua, 7 liitesivua

Syyskuu 2017

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: professori Mika Valden, tutkijatohtori Harri Ali-Löytty

Avainsanat: valosähkökemiallinen veden hajottaminen, titaanidioksidi, ALD, atomikerroskasvatus, XPS, röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia, ellipsometria, UV/Vis/NIR-spektrofotometria

Valosähkökemiallinen veden hajottaminen on yksi potentiaalisista keinosta hyödyntää auringonvalon energiaa. Menetelmän sekä uusiutuvan energiantuotannon kannalta tärkeä tutkimuksen kohde on tehokkaan ja taloudellisesti kannattavan puolijohdefotoanodin kehittäminen. Tässä diplomityössä tutkitaan atomikerroskasvatusmenetelmällä (ALD) kasvatetun jälkikäsittelemättömän ja hapettavissa olosuhteissa lämmityskäsitellyn titaanidioksidikalvon ( $\text{TiO}_2$ ) ominaisuuksia, kuten kemiallista koostumusta, kiderakennetta ja kykyä absorboida auringonvaloa. Tuntemalla tarkasti atomikerroskasvatetun titaanidioksidin ominaisuudet sekä jälkikäsittelynä ilmassa tehdyn lämmityksen vaikutukset voidaan titaanidioksidia hyödyntää paremmin valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa käytetyissä puolijohdefotoanodeissa.

Työssä tutkitut titaanidioksidikalvot kasvatettiin substraatteina käytettyjen n-tyypin fosforidoupatun piin (n-Si(100)(P)) ja kvartsilasin päälle atomikerroskasvatuksella  $200\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa käyttäen prekursoreina tetradimetyyliaminotitaania (TDMAT) ja deionisoitua vettä. Osalle näytteistä suoritettu lämmityskäsittely  $500\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa tehtiin ilmassa putkiuunissa. Atomikerroskasvatetun titaanidioksidikalvon alkuaineiden ja kemiallisten tilojen konsentraatioita tutkittiin röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopiolla (XPS). Kalvonpaksuus ja taitekerroin määritettiin ellipsometrin avulla ja UV/Vis/NIR-spektrofotometrillä mitattiin titaanidioksidikalvon absorptio-ominaisuuksia. Lisäksi työssä hyödynnettiin röntgendiffraktiolla (XRD) ja Raman-spektroskopiolla saatuja kiderakennetuloksia sekä valosähkökemiallisella kennolla ja aurinkosimulaattorilla mitattuja tuloksia titaanidioksidifotoanodin suorituskyvystä.

Tulosten perusteella  $200\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa atomikerroskasvatettu titaanidioksidi on rakenteeltaan amorfista ja absorboi hyvin näkyvää valoa eli on väriltään ”mustaa”.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa tehdyssä hapetuksessa titaanidioksidi kiteytyy rutiiliksi ja muuttuu ”valkoiseksi” eli huomattavasti näkyvää valoa absorboivaksi. Molemmat titaanidioksidikalvot sisältävät happivakansseihin viittaavia titaanin matalampia  $\text{Ti}^{3+/2+}$ -hapetusasteita, mutta tyyppiä löytyy vain jälkikäsittelemättömästä titaanidioksidista. Valosähkökemialliselta suorituskyvyltään lämpökäsitelty titaanidioksidi on stabiili elektrolyyttitesteissä saavuttaen  $0,20\text{ }\%$ :n ABPE-tehokkuuden veden hajottamisreaktiolle.



## ABSTRACT

### **JESSE SAARI: Properties of Atomic Layer Deposited Titanium Dioxide Film in Photoelectrochemical Water Splitting**

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 74 pages, 7 Appendix pages

September 2017

Master's Degree Programme in Natural Sciences

Major: Advanced Engineering Physics

Examiners: Professor Mika Valden, Postdoctoral Researcher Harri Ali-Löytty

Keywords: photoelectrochemical water splitting, titanium dioxide, ALD, atomic layer deposition, XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, ellipsometry, UV/Vis/NIR spectrophotometry

Photoelectrochemical water splitting is one of the potential ways of utilizing solar energy. A major issue for the method and for renewable energy production would be the development of an efficient and a cost-effective semiconductor photoanode. In this Master of Science Thesis properties of atomic layer deposited (ALD) titanium dioxide film ( $\text{TiO}_2$ ), such as a chemical composition, a crystal structure and the ability to absorb sunlight, are studied in as-deposited conditions and after oxidative annealing. By understanding thoroughly the properties of atomic layer deposited titanium dioxide and the effects of post-annealing in air, titanium dioxide can be better utilized in semiconductor photoanodes used in photoelectrochemical water splitting.

Titanium dioxide films examined in this study were grown on n-type phosphorus-doped silicon (n-Si(100)(P)) and fused quartz used as substrates by atomic layer deposition at  $200^\circ\text{C}$  using tetrakis(dimethylamido)titanium (TDMAT) and deionized water as precursors. The annealing of some of the samples at  $500^\circ\text{C}$  in air was made in a tube furnace. The concentrations of the elements and chemical states of the atomic layer deposited titanium dioxide films were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The film thickness and refractive index were determined by ellipsometer and the absorption properties of the titanium dioxide film were measured by UV/Vis/NIR spectrophotometer. In addition, crystallographic results from X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy were also utilized, as well as the results of the photoelectrochemical cell and solar simulator on titanium dioxide photoanode performance.

Based on the results, at  $200^\circ\text{C}$  atomic layer deposited titanium dioxide is amorphous and absorbs visible light as "black"  $\text{TiO}_2$ . At the oxidative annealing at  $500^\circ\text{C}$  titanium dioxide crystallizes into rutile and becomes "white"  $\text{TiO}_2$  that absorbs less visible light. Both titanium dioxide films contain the lower  $\text{Ti}^{3+/2+}$  oxidation states of titanium that may indicate oxygen vacancies. Nitrogen is found only in as-deposited titanium dioxide. The annealed titanium dioxide is stable in electrolyte, achieving 0.20 % ABPE for water splitting reaction.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fotonikan laboratorion pintatieteen ryhmässä. Haluan esittää kiitokseni työni ensimmäisenä tarkastajana toimineelle professori Mika Valdenille erittäin asiantuntevasta ohjauksesta, rakentavasta palautteesta ja opiskelijaystävällisistä järjestelyistä. Lisäksi haluan kiittää häntä mielenkiintoisesta, haastavasta ja monipuolisesta diplomityöaiheesta, jossa pääsin hyödyntämään jo kertynyttä osaamistani ja oppimaan paljon uutta. Työni toisena tarkastajana toiminutta TkT Harri Ali-Löyttyä haluan kiittää erityisen asiantuntevasta tutkimusaiheeseen perehdyttämisestä ja antoisista keskusteluista työn eri vaiheissa.

Mukavasta, rohkaisevasta ja auttavaisesta työilmapiiristä diplomityön aikana haluan kiittää kaikkia fotonikan laboratorion pintatieteen ryhmän työntekijöitä, joiden kanssa olen saanut työskennellä ja joista kaikista olen saanut upeita ystäviä. Erityiset kiitokset avusta työn suorituksen kanssa haluan esittää tarkastajien lisäksi TkT Kimmo Lahtoselle, DI Markku Hannulalle, TkT Leena Vuorelle, TkK Cliona Shakespearelle ja TkK Riina Ulkuniemelle. Heidän apunsa tutkimuslaitteistojen käytössä, mittausten suorituksessa ja mittaustulosten analysoinnissa on ollut asiantuntevaa ja työn aikataulun kannalta korvaamatonta. Lisäksi haluan kiittää professori Essi Sarlinia työn kannalta mielenkiintoisista lisätutkimustuloksista ja niihin vaadittavien tutkimuslaitteistojen käytöstä.

Haluan esittää suuret kiitokset vanhemmilleni, jotka ovat aina tukeneet ja kannustaneet minua eteenpäin elämässä ja kohtaamaan uusia haasteita. Lisäksi kiitän ystäviäni, jotka ovat auttaneet ja tukeneet minua diplomityöni ja opiskelun aikana. Opiskeluvuosina heidän kanssaan vietetyt mahtavat hetket ovat upeita muistoja.

Kiitos!

Tampereella 15.09.2017

Jesse Saari  
puh. 040 536 3380  
jesse.s.saari@gmail.com

# SISÄLLYS

1	Johdanto . . . . .	1
2	Atomikerrosväestö . . . . .	3
2.1	Toimintaperiaate . . . . .	3
2.1.1	Prekursorit . . . . .	6
2.1.2	Kasvatusparametrit . . . . .	8
2.2	Kasvatusparametrien vaikutus titaanidioksidikalvon ominaisuuksiin .	9
2.3	Titaanidioksidiohutekalvojen sovelluskohteita . . . . .	11
3	Valosähkökemiallinen veden hajottaminen . . . . .	12
3.1	Toimintaperiaate . . . . .	12
3.2	Titaanidioksidi valosähkökemiallisessa kennossa . . . . .	15
4	Röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia . . . . .	18
4.1	Toimintaperiaate . . . . .	19
4.1.1	Röntgensäteily . . . . .	20
4.1.2	Fotoelektronit . . . . .	21
4.1.3	Auger-elektronit . . . . .	24
4.1.4	Elektronien kineettisen energian mittaaminen . . . . .	25
4.2	Pintaherkkyys . . . . .	27
4.3	Pinnan alkuaineiden ja kemiallisten tilojen konsentraatioanalyysi . . .	29
5	Ellipsometria . . . . .	31
5.1	Toimintaperiaate . . . . .	32
5.2	Laitteisto . . . . .	34
6	UV/Vis/NIR-Spektrofotometria . . . . .	37
6.1	Toimintaperiaate . . . . .	38
6.2	Laitteisto . . . . .	41
7	Tutkimusten suorittaminen ja laitteistot . . . . .	43
7.1	Atomikerrosväestölaiteisto . . . . .	43

---

7.2	Multilab-laitteisto . . . . .	45
7.3	Ellipsometri . . . . .	47
7.4	UV/Vis/NIR-spektrofotometri . . . . .	49
7.5	Tutkitut näytteet ja käsittelyt . . . . .	50
8	Mittaustulosten analysointi . . . . .	53
8.1	Alkuaineiden ja kemiallisten tilojen suhteelliset osuudet . . . . .	53
8.2	Kalvonpaksuus ja taitekerroin . . . . .	55
8.3	Absorptiovakio ja energia-aukko . . . . .	56
8.4	Muut tulokset . . . . .	58
8.4.1	Kiderakenne . . . . .	58
8.4.2	Suorituskyky valosähkökemiallisessa kennossa . . . . .	60
9	Yhteenveto . . . . .	64
	Lähteet . . . . .	66
	Liite A: XPS-spektrejä . . . . .	75
	Liite B: Tauc-kuvaajat . . . . .	78

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$A$	Absorbanssi
$A$	Anataasi, titaanidioksidin kiderakenne
$A_2, A_4$	Ellipsometrimittauksen analysaattorin kulma alueilla 2 ja 4
$A_{\%}$	Absorptanssi
ABPE	Fotoneista virtaa -tehokkuus ulkoisella jännitteellä ( <i>applied bias photon-to-current efficiency</i> )
AES	Auger-elektronispektroskopia ( <i>Auger electron spectroscopy</i> )
AL	Vaimenemissyvyys ( <i>attenuation length</i> )
ALD	Atomikerroksen kasvatus ( <i>atomic layer deposition</i> )
ALE	Atomikerrosepitaksia ( <i>atomic layer epitaxy</i> )
APCE	Absorboituneista fotoneista virtaa -tehokkuus ( <i>absorbed photon-to-current efficiency</i> )
B	Brookiitti, titaanidioksidin kiderakenne
bar	Baari, paineen yksikkö ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ )
$C$	Alkuaineen suhteellinen osuus, konsentraatio
CAE	Vakioläpäisyenergia ( <i>constant analyser energy</i> )
CBD	Valon polarisaation korjaava depolarisaattori ( <i>common beam depolarizer</i> )
CBM	Valonsäteen kokoa säättävä levy ( <i>common beam mask</i> )
CEM	Elektronimonistinputki ( <i>channel electron multiplier</i> )
CT	Ei-toivotusta röntgenlähteen anodista aiheutuva crosstalk-häiriöpiikki
CVD	Kemiallinen kaasufaasipinnoitus ( <i>chemical vapor deposition</i> )
$D$	Pintadipoli, elektrostaattinen potentiaaliero bulkkimateriaalin ja tyhjiön välillä
$d$	Ohutkalvon paksuus
DFT	Tiheysfunktionaaliteoria ( <i>density functional theory</i> )
$\text{dm}^3$	Tilavuuden yksikkö
DOS	Elektronien tilatiheys ( <i>density of states</i> )
E	Energia
<b>E</b>	Sähkökenttä
$e$	Alkeisvaraus ( $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
$e^-$	Elektroni
$\mathcal{E}^\circ$	Sähkökemiallinen potentiaali standardiolosuhteissa (298 K, $1 \text{ mol/dm}^3$ , $1 \text{ bar}$ )
$\mathcal{E}_{ws}^\circ$	Veden hajottamiseen vaadittava sähkökemiallinen potentiaali standardiolosuhteissa (298 K, $1 \text{ mol/dm}^3$ , $1 \text{ bar}$ )

$E_B$	Sidosenergia
$E_F$	Fermi-energia
$E_{F,n}$	Elektronien kvasi-Fermi-tason energia
$E_{F,p}$	Aukkojen kvasi-Fermi-tason energia
$E_g$	Valenssi- ja johtavuusvyön välissä oleva miehittämätön energiakaista ( <i>band gap</i> )
$E_K$	Elektronin kineettinen energia
$E_p$	Puolipalloanalysaattorin läpäisyenergia
$E_r(k)$	Relaksaatioenergia
$E_v$	Vakuumitaso, tyhjiössä liikkuvan vapaan elektronin potentiaalienergia
ESCA	Elektronispektroskopia kemialliseen analyysiin ( <i>electron spectroscopy for chemical analysis</i> )
eV	Elektronivoltti, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
FAT	Vakioläpäisyenergia ( <i>fixed analyser transmission</i> )
FEAL	Latauskammio ( <i>fast entry air lock</i> )
FRR	Vakiohidastussuhde ( <i>fixed retard ratio</i> )
$G$	Gibbsin vapaa-energia
GIXRD	Pienen tulokulman röntgendiffraktio ( <i>grazing incidence x-ray diffraction</i> )
$h$	Planckin vakio, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$h^+$	Elektroniaukko
HER	Vedyn muodostusreaktio ( <i>hydrogen evolution reaction</i> )
HSA	Puolipalloanalysaattori ( <i>hemispherical analyser</i> )
$I$	Intensiteetti
$I_0$	Vaimentumaton intensiteetti
IMFP	Keskimääräinen epäelastinen vapaamatka ( <i>inelastic mean free path</i> )
IPCE	Fotoneista virtaa -tehokkuus ( <i>incident photon-to-current efficiency</i> )
J	Joule, energian yksikkö
$j_{ph}$	Fotonien aiheuttama virrantiheys valosähkökemiallisessa kennossa
K	Kelvin, lämpötilan yksikkö
K, L, M, N, O	Pääkvanttilukuja 1, 2, 3, 4 ja 5 vastaavien elektronikuorten merkitätapa
$K\alpha, K\beta$	Karakteristisen röntgensäteilyn spektriviivoja
KS	Substraatin vaimennuskerroin ellipsometrimittauksessa
$L_1, L_2, L_3$	L-elektronikuoren energiatilat eri sivukvanttiluvuilla
$M^*$	Pintayhdiste M
mol	Mooli, ainemäärän yksikkö
$n$	Pinnan alkuaineatomien tiheys

$n$	Taitekerroin
$n$	Transmissiofunktion laitteistolle ominainen vakio
$n, l, j$	Atomin energiatilaa kuvaavia kvanttilukuja
NHE	Normaalivetyelektrodi ( <i>normal hydrogen electrode</i> )
NIR	Lähi-infrapunavalo ( <i>near-infrared</i> )
NL	Ohutkalvon taitekerroin ellipsometrimittauksessa
nm	Nanometri, pituuden yksikkö ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )
NS	Substraatin taitekerroin ellipsometrimittauksessa
OER	Hapen muodostusreaktio ( <i>oxygen evolution reaction</i> )
OP	Ylipotentiaali ( <i>overpotential</i> )
$P_{total}$	Valosähkökemiallisen kennon elektrodille saapuvan valon tehotiheys
$P_2, P_4$	Ellipsometrimittauksen polarisaattorin kulma alueilla 2 ja 4
PEALD	Plasma-avusteinen atomikerroskasvatus ( <i>plasma enhanced atomic layer deposition</i> )
pH	Liuoksen happamuutta kuvaava arvo
PHI	Ellipsometrin valonsäteen tulokulma näytteelle
PEC	Valosähkökemiallinen ( <i>photoelectrochemical</i> )
PMT	Monistinputki ( <i>photomultiplier tube</i> )
R	Rutiili, titaanidioksidin kiderakenne
$R_s$	Spekulaariheijastus
$R_d$	diffuusiheijastus
RHE	Reversiibeli vetyelektrodi ( <i>reversible hydrogen electrode</i> )
RSF	Suhteellinen sensitiivisyyskerroin ( <i>relative sensitivity factor</i> )
$T_{\%kok}$	Kokonaisreflektanssi
r	Puolipalloanalyysoittorin puolipallon säde
$r_{ij}^p, r_{ij}^s$	Fresnelin heijastuskertoimet p- ja s-polarisaatiokomponenteille väliaineiden i ja j rajapinnassa
$S$	Sensitiivisyyskerroin
$S$	Taittuessa eteenpäin sironnut valo eli diffuusitransmittanssi
SIMS	Sekundääri-ioni massaspektrometria ( <i>secondary ion mass spectrometry</i> )
STH	STH-tehokkuus ( <i>solar-to-hydrogen</i> )
$T$	Transmittanssi
$T(E_K)$	Transmissiofunktio
$T_{\%kok}$	Kokonaistransmittanssi
TDMAT	Tetradimetyyliaminotitaani
TiO <sub>2</sub>	Titaanidioksidi
TMA	Trimetyylialumiini
UHV	Ultratyhjiö ( <i>ultra-high vacuum</i> )

URA	Spektrofotometrin heijastusmittausmoduuli ( <i>universal reflectance accessory</i> )
UV	Ultraviolettivalo
V	Puolipalloanalysaattorin pallopinnan potentiaali
V	Valenssitilojen merkintätapa Auger-prosessissa
V	Voltti, jännitteen yksikkö
$V_b$	Työ- ja vastaelektrodin välille biasoitu ulkoinen jännite
$V_{ph}$	Valosähkökemiallisen kennon todellinen hyödynnettävä potentiaali
VB	Valenssilaita ( <i>valence band</i> )
Vis	Näkyvä valo ( <i>visible light</i> )
W	Watti, tehon yksikkö
XPS	Röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	Röntgendiffraktio ( <i>X-ray diffraction</i> )
$z$	Syvyys näytteen pinnalta
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
$\alpha$	absorptiokerroin
$\Delta$	Muutos saman suureen kahden arvon välillä
$\Delta$	Saapuvan ja heijastuvan valon p- ja s-polarisaatiokomponenttien vaihe-erojen erotus
$\delta$	Valon p- ja s-polarisaatiokomponenttien välinen vaihe-ero
$\delta\varepsilon_{corr}$	Differentiaalisen korrelaation korjaustermi
$\delta\varepsilon_{rel}$	Relativistisen energian korjaustermi
$\varepsilon_k$	Koopmanin teoreeman mukainen elektronin alkutilan orbitaalin energia
$\eta_F$	Faradinen vedyn muodostustehokkuus
$\theta$	Elektronien emittoitumiskulma pinnan tasoon nähden
$\lambda$	Aallonpituus
$\lambda$	Vaimenemissyvyys ( <i>attenuation length</i> )
$\nu$	Sähkömagneettisen säteilyn taajuus
$\pi$	Miehitetty valenssitila <i>shake-up</i> -prosessissa
$\pi^*$	Miehitämätön valenssitila <i>shake-up</i> -prosessissa
$\sigma$	Vuorovaikutusala ( <i>cross-section</i> )
$\phi$	Työfunktio
$\phi$	Valon tulokulma tai taittumiskulma
$\phi_{sp}$	Spektrometrin työfunktio
$\Psi$	Arkustangentti p- ja s-polarisaatiokomponenttien heijastuskerrointen itseisarvojen eli saapuvan ja heijastuvan valon amplitudien suhteesta
$^\circ$	Aste, kulman yksikkö ( $1^\circ = 60' = 3600''$ )
$^\circ\text{C}$	Celsius-aste, lämpötilan yksikkö ( $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ )



# 1 JOHDANTO

Väestömäärän kasvaessa ja elintason noustessa maailmassa kulutetaan koko ajan enemmän energiaa. Suurin osa tämän hetken energiasta tuotetaan fossiilisilla polttoaineilla, joiden on arvioitu riittävän enää vain muutamaksi sadaksi vuodeksi. Lisäksi esimerkiksi hiilen ympäristöhaitat ovat huomattavat. Tästä syystä on pyritty kehittämään uusiutuvia energianlähteitä, jotka olisivat ympäristölle mahdollisimman haitattomia. Yksi lupaavimmista keinoista hyödyntää auringon energiaa on varastoida sitä vetymolekyylien kemiallisiin sidoksiin. Auringon valolla tuotettu vety voidaan muuttaa eteenpäin sähköksi esimerkiksi vetypolttokennojen avulla. Tässä työssä käsitelty valosähkökemiallinen veden hajottaminen on yksi mahdollisista menetelmistä käyttää auringon valon energiaa veden hajottamiseen vedyksi ja hapeksi. Muihin veden hajottamismenetelmiin verrattuna valosähkökemiallisen veden hajottamisen etuja ovat vedyn ja hapen tuottaminen erillään olevilla elektrodeilla, menetelmän toimiminen huoneen lämpötilassa sekä kestävämpien epäorgaanisten materiaalien käyttäminen orgaanisten sijaan. [1, s. 3–8] Menetelmässä hyödynnettävillä puolijohdefotoelektrodeilla on kuitenkin useita vaatimuksia, jotta veden hajottaminen olisi tarpeeksi tehokasta tai edes mahdollista. Hyvä puolijohdefotoelektrodi absorboi tehokkaasti auringon säteilyn aallonpituuksia, on stabiili elektrolyyttiolosuhteissa ja muodostaa tarpeeksi suuren jännitteen, jotta veden hajottaminen voi tapahtua. Näitä vaatimuksia täyttävää, tehokasta ja taloudellisesti kannattavaa fotoelektrodia ei ole kuitenkaan vielä keksitty [2, s. 1–2]

Puolijohdefotoanodeissa hyödynnettävä titaanidioksidi on monia veden hajottamiseen vaadittavia kriteereitä täyttävä materiaali, mutta tehokkuudeltaan usein heikko. Tästä syystä sen ominaisuuksia, kuten auringon valon tehokkaampaa absorboimista, on pyritty parantamaan esimerkiksi lämmitys- ja vedytyskäsittelyillä tai typpidouppauksella. [3, 4, 5] Titaanidioksidikalvoja voidaan kasvattaa erilaisilla menetelmillä, joista atomikerroskasvatus on yksi uusimmista ja mielenkiintoisimmista. Atomikerroskasvatuksen etuja ovat kalvonpaksuuden tarkka hallinta ja tasalaatuisuus erilaisille pinnanmuodoille sekä kasvatusten toistettavuus [6, s. 2]. Lisäksi atomikerroskasvatetun kalvon ominaisuuksiin esimerkiksi kiteisyyteen tai epäpuhtausatomeilla douppaukseen voidaan vaikuttaa kasvatusparametrien, kuten kasvatuslämpötilan avulla [7]. Kirjallisuudessa löytyvissä tutkimuksissa atomikerroskasvatettua

titaanidioksidia on hyödynnetty myös fotoanodin pintatilojen passivoinnissa sekä parantamaan pii-, galliumarsenidi- ja galliumfosfidifotoanodien stabiiliutta elektrolyyttiliuoksessa [8, 9, 10].

Tässä työssä keskitytään tutkimaan ja vertailemaan atomikerroskasvatetun jälkikäsittelemättömän sekä hapetettavissa olosuhteissa lämpökäsitellyn titaanidioksidin ominaisuuksia, kuten kemiallista koostumusta, energia-aukkoa ja kiderakennetta. Lisäksi tavoitteena on saada tietoa, miten ja miksi titaanidioksidin ominaisuudet vaikuttavat titaanidioksidifotoanodin suorituskykyyn valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa. Titaanidioksidin kemiallista koostumusta tutkitaan röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopialla, joka sopii pintaherkkänä menetelmänä erinomaisesti ohuiden titaanidioksidikalvojen alkuaineiden ja kemiallisten tilojen karakterisointiin. Ellipsometrillä saadaan tietoa kalvonpaksuudesta ja taitekertoimesta, jotka voivat kertoa myös titaanidioksidikalvon rakenteesta. UV/Vis/NIR-spektrofotometrillä tutkitaan titaanidioksidin absorptio-ominaisuuksia, joita analysoiden voidaan määrittää energia-aukon suuruus. Kyseisten tutkimusmenetelmien lisäksi työn tutkimuksen tukena esitellään röntgendiffraktiolla ja Raman-spektroskopialla sekä valosähkökemiallisella kennon ja aurinkosimulaattorin yhdistelmällä saatuja tuloksia titaanidioksidin kiderakenteesta ja suorituskyvystä valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa. Tutkimuksen tuloksena atomikerroskasvatetun titaanidioksidin ominaisuudet tunnetaan paremmin ja lisäksi tiedetään ilmassa tehdyn lämmityksen vaikutukset titaanidioksidikalvoon. Tuloksia voidaan hyödyntää tulevaisuudessa tehokkaampien atomikerroskasvatettua titaanidioksidia käyttävien fotoanodien valmistuksessa sekä muiden titaanidioksidia hyödyntävien sovellusten tutkimus- ja kehitystyössä.

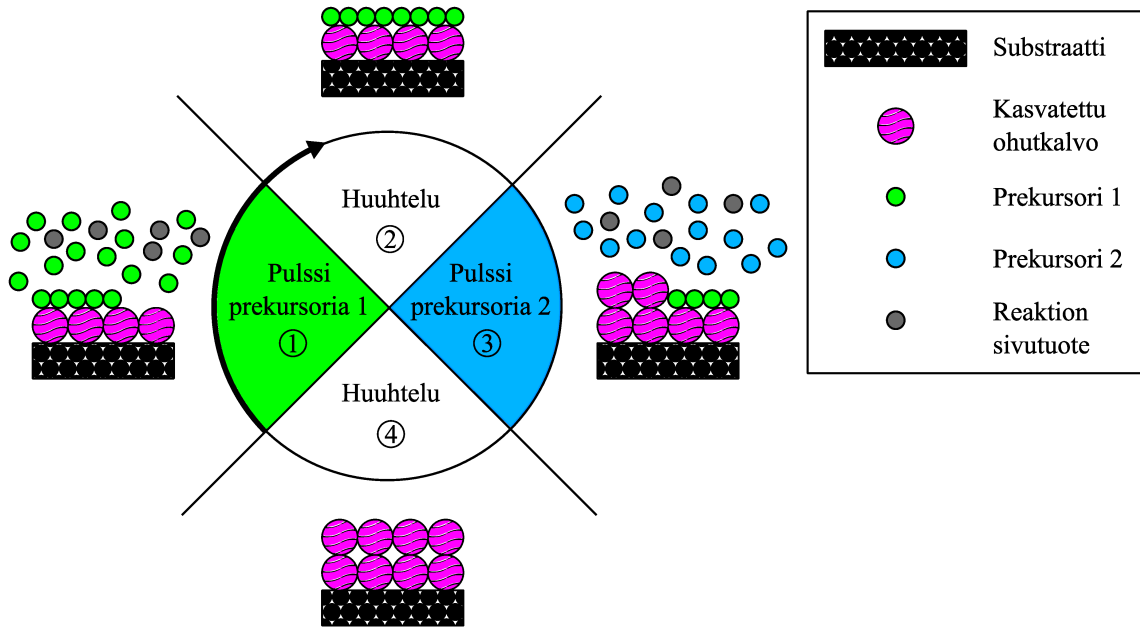
## 2 ATOMIKERROSKASVATUS

Molekyylikerrosten kerroksittaiseen kasvattamiseen peräkkäisten kaasun ja kiinteän aineen pintareaktioiden avulla perehtyi jo 1960-luvun Neuvostoliitossa professori Aleskovskiin ryhmä, joka tutki oksidikerrosten muodostumista metallikloridien ja veden välisissä pinnalla tapahtuvissa adsorptioreaktioissa [11, 12]. Menetelmän kehityessä myös titaanidioksidiohutkalvoja onnistuttiin kasvattamaan piisubstraattien päälle hyödyntäen lähtöaineiden pintareaktioita [13]. Varsinainen itseään rajoittava atomikerroskasvatus on kehitetty 1970-luvun puolivälissä, jolloin se tunnettiin nimellä atomikerrosepitaksia (*ALE, atomic layer epitaxy*). Suomalaisten tutkijoiden Suntolan ja Antsonin patentti kyseiselle menetelmälle julkaistiin vuonna 1977. [14] Useimmiten menetelmällä ei kuitenkaan kasvatettu ohutkalvoja epitaksiaalisesti ja täten nimeksi vakinaistui nykyäänkin yleisesti käytetty atomikerroskasvatus [6, s. 10].

ALD-kasvatuksen suurimpia etuja ovat kasvatettavan ohutkalvon paksuuden hallinta nanometrien tarkkuudella, toistettavuus sekä kasvatuksen tasalaatuisuus monimutkaisillekin pinnanmuodoille [6, s. 2]. Näiden etujen takia kiinnostus atomikerroskasvatukseen on kasvanut jatkuvasti ja sitä hyödynnetäänkin nykyään esimerkiksi aurinkokennoihin ja lasereihin tarvittavien ohutkalvojen kasvatuksessa. Näiden lisäksi yksi mielenkiintoisimmista sovelluskohteista atomikerroskasvatetuille titaanidioksidiohutkalvoille on valosähkökemiallinen veden hajottaminen, jota pidetään tällä hetkellä yhtenä lupaavimmista menetelmistä vedyn tuottamiseen. Auringon valon energian avulla tuotettua vetyä voidaan hyödyntää vetypolttookennoissa. [15, 16]

### 2.1 Toimintaperiaate

Atomikerroskasvatus perustuu kahden kaasumaisen lähtöaineen eli prekursorin reaktioihin kasvatettavan kiinteän aineen eli substraatin pinnan ja sille muodostuneiden pintayhdisteiden kanssa. Verrattuna muihin kasvatusmenetelmiin kuten kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen (*CVD, chemical vapor deposition*) atomikerroskasvatuksessa käytettyjä reagensseja ei päästetä kasvatuskammioon yhtä aikaa. Sen sijaan kaasumaisia lähtöaineita pulssitetaan kammioon vuorotellen ja pulssien välissä ylimää-

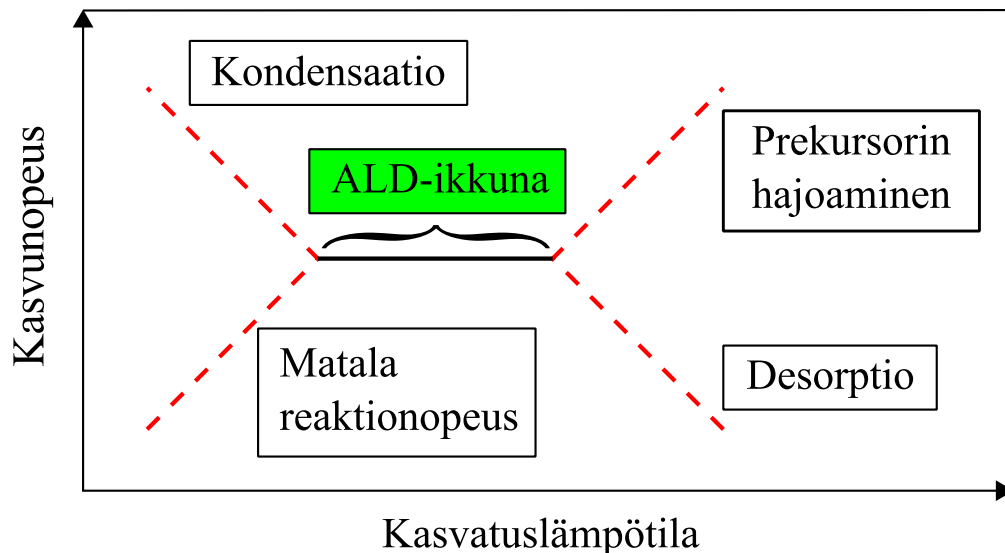


**Kuva 2.1:** ALD-syklissä käytettyjä prekursoreita pulssitetaan kasvatuskammioon vuorotellen (vaiheet 1 ja 3). Pulssien välissä ylimääräinen prekursori ja reaktion sivutuotteet huuhdellaan pois (vaiheet 2 ja 4), jotta halutut kemialliset reaktiot tapahtuisivat vain näytteen pinnalla eivätkä lähtöaineet reagoisi keskenään kaasufaasissa. Kasvatettavan ohutkalvon paksuutta voidaan säädellä ALD-syklien määrällä. Mukailtu lähteestä [6, s. 23]

räinen prekursori sekä reaktioiden sivutuotteet huuhdellaan ja pumpataan pois kasvatuskammioista. Tämä pienentää todennäköisyyttä sille, että lähtöaineet reagoisivat toistensa kanssa ennen substraatin pinnalle adsorboitumistaan, mikä parantaa kasvatettujen ohutkalvojen laatua. Lisäksi pulssitusmenetelmän takia atomikerroskasvatuksen prekursorit voidaan valita todella reaktiivisiksi, mikä mahdollistaa matalampien kasvatuslämpötilojen käyttämisen. Kuvassa 2.1 on esitetty periaatekuva ALD-syklistä. Ennen kasvatuksen aloittamista substraatti lämmitetään haluttuun kasvatuslämpötilaan, joka riippuu käytettävistä lähtöaineista ja ohutkalvoon toivotuista ominaisuuksista. Varsinainen atomikerroskasvatus alkaa, kun ensimmäistä prekursoria päästetään kantokaasun mukana lyhyt pulssi kasvatuskammioon. Prekursorimolekyylit sitoutuvat substraatin pinnalle muodostaen monokerroksen haluttua reagenssia, jonka jälkeen ylimääräinen prekursori huuhdellaan ja pumpataan pois kasvatuskammioista kantokaasun avustuksella. ALD-prosessin kantokaasuna käytetään tyypillisesti typpeä tai argonia, jotka molemmat ovat kasvatuksen kannalta mahdollisimman inerttejä. Syklin seuraavassa vaiheessa kasvatuskammioon päästetään lyhyt pulssi toista prekursoria, joka reagoi ensimmäisellä prekursorilla kyllästetyn pinnan kanssa. Tällöin näytteen pinnalla tapahtuvassa itseään rajoittavassa kemiallisessa reaktiossa syntyy yhden molekyylikerroksen paksuinen ohutkalvo haluttua yhdistettä. Tämän jälkeen ylimääräinen prekursori huuhdellaan jälleen pois kam-

miosta. Toistamalla ALD-sykliä saadaan ohutkalvoja kasvatettua jopa nanometrien tarkkuudella. [6, s. 1–14]

Tärkeä vaatimus toimivalle ALD-prosessille on prekursorien käyttäytyminen itseään rajoittavasti (*self-limiting*) käytetyssä kasvatuslämpötilassa. Tämä tarkoittaa, että prekursorimolekyylit adsorboituvat hyvin substraatin pinnalle, mutta eivät toisten jo adsorboituneiden prekursorimolekyylien päälle. Lähtöaineiden itseään rajoittavuuteen vaikuttaa prosessin adsorptiokinetiikka. Prekursorimolekyylit voivat sitoutua substraatin pinnalle joko heikolla fysisorptio- tai vahvemmalla kemisorptiosidoksella. Fysisorptiossa ongelmia aiheuttaa muodostuneen monokerroksen desorboituminen pinnalta eli prekursorimolekyylien ja substraatin välisten sidosten hajoaminen ja molekyylien irtoaminen. Tämän takia ALD-menetelmän kannalta on parempi käyttää prekursoriyhdisteitä, jotka adsorboituvat vahvalla kemisorptiolla ja muodostavat stabiilin monokerroksen. Käytännössä yhdellä ALD-syklillä ei kuitenkaan usein saavuteta täydellistä monokerroksesta, vaan kasvunopeus on usein pienempi. Tämä johtuu usein suurista prekursorimolekyyleistä, joissa on vain pieni osa haluttua alkuainetta. Kyseisen steerisen esteen takia yhdessä syklissä ei ole välttämättä aina tarpeeksi molekyyliä kokonaisen monokerroksen saavuttamiseksi. Toinen tärkeä ALD-prosessiin ja prekursoreihin liittyvä käsite on ALD-ikkuna eli lämpötilaikkuna (*temperature window for ALD*), joka on esitetty kuvassa 2.2. ALD-ikkunalla tarkoitetaan käytettävistä prekursoreista riippuvaa toimivan ALD-prosessin kasvatuslämpötilaväliä, jossa kasvunopeus on lähes vakio ja ohutkalvo kasvaa itseään ra-



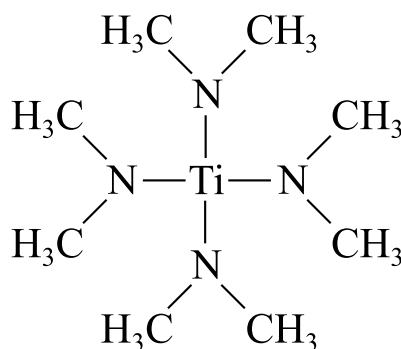
**Kuva 2.2:** Periaatekuva kasvatuslämpötilan vaikutuksesta atomikerroskasvatukseen ja kasvunopeuteen eri tilanteissa. Tietyllä kasvatuslämpötilavälillä eli ALD-ikkunassa prekursorit käyttäytyvät ALD-prosessin kannalta halutulla tavalla ja prekursorit adsorboituvat substraatin pinnalle itseään rajoittavasti. Mukailtu lähteestä [6, s. 12]

joittavasti. Liian matalissa kasvatuslämpötiloissa lähtöaineet saattavat adsorboitua pinnalle monokerrosta paksummaksi kerrokseksi ja muuttaa faasiaan nesteeksi tai kiinteäksi aineeksi. Matalassa lämpötilassa prekursorien reaktio voi olla myös liian hidas ALD-prosessin hyödyntämiseen käytännössä. Sen sijaan liian korkeassa kasvatuslämpötilassa prekursori saattaa hajota substraatin pinnalle, minkä seurauksena ALD-prosessi ei toimi enää itseään rajoittavasti. Ensimmäinen prekursori voi korkean lämpötilan seurauksena myös desorboitua pinnalta ennen reagoimistaan toisen prekursorin kanssa. [6, s. 10–15]

Atomikerroskasvatusmenetelmiä on kehittynyt muutamia erilaisia, joista ensimmäinen Suntolan ja Antsonin patentti oli niin kutsuttu suora ALD-menetelmä. Suorassa ALD-menetelmässä käytetyt prekursorit ovat alkuaineita, jotka sitoutuvat substraatin pinnalle heikon fysisorption avulla ja reagoivat keskenään muodostaen halutun molekyylikerroksen. Alkuaineprekursoreilla on usein kuitenkin matala höyrynpaine, mikä saattaa aiheuttaa prekursorin kondensoitumisen ennen reaktiota substraatin kanssa. Tästä johtuen suorassa ALD-menetelmässä joudutaan käyttämään korkeaa kasvatuslämpötilaa, mikä tekee fysisorptioon perustuvan monokerroksen muodostamisesta epävarmaa ja vaikeasti hallittavaa. Nykyään atomikerroskasvatuksessa hyödynnetään tyypillisesti ALD-ikkunassa kemisorptiolla substraatin pinnalle sitoutuvia yhdisteitä, joilla on lisäksi korkea höyrynpaine. Fysisorptioon verrattuna kemisorptiosidokset ovat vahvoja ja stabiileja, mikä helpottaa tasalaatuisten ja hyvin toistettavien ohutkalvojen kasvattamisen. Osalle prekursoreista ei kuitenkaan löydy sopivaa ALD-ikkunaa. Tällöin kasvatuksessa voidaan hyödyntää vapaita radikaaleja, joista saadun energian avulla kasvatuslämpötila laskee ja prekursoreille voidaan löytää sopiva ALD-ikkuna. Vapaita radikaaleja voidaan muodostaa esimerkiksi plasman avulla, jolloin kasvatusta kutsutaan plasma-avusteiseksi atomikerroskasvatukseksi (*PEALD, plasma enhanced atomic layer deposition*). [6, s. 10–22]

### 2.1.1 Prekursorit

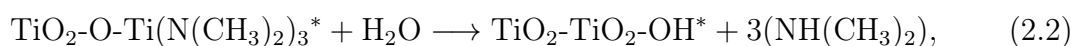
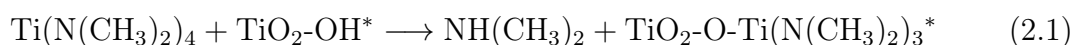
Atomikerroskasvatuksessa käytettävät prekursorit ovat tyypillisesti mahdollisimman reaktiivisia alkuaineita tai kemiallisia yhdisteitä, joilla on korkea höyrynpaine matalissakin lämpötiloissa. Tällöin prekursorit ovat sopivassa kasvatuslämpötilassa kaasufaasissa ja atomikerroskasvatus toimii itseään rajoittavasti sekä monokerros haluttua materiaalia saadaan mahdollisimman tehokkaasti. Muita huomioitavia tekijöitä sopivien ALD-reagenssien kehityksessä ovat niiden stabiilius kasvatuslämpötilassa ja pitkäaikaisessa säilytyksessä sekä prekursorien ja reaktion jäännöstuotteiden haitattomuus substraatille ja ALD-prosessille. Näiden lisäksi prekursorien puhtaus, helppo käsiteltävyys sekä hinta saattavat olla tärkeitä seikkoja reagenssien valinnassa. Ke-



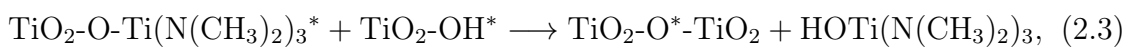
**Kuva 2.3:** Tetradimetyyliaminotitaanin (TDMAT) rakennekaava. Mukailtu lähteestä [17]

miallisiin yhdisteisiin perustuvan atomikeroskasvatuksen prekursorit voidaan jakaa pääasiassa metallisiin ja epämetallisiin reagensseihin. Lisäksi metalliset prekursorit luokitellaan usein epäorgaanisiin ja orgaanisiin yhdisteisiin. Usein titaanidioksidin kasvatukseen käytetty halidi, titaanitetrakloridi ( $\text{TiCl}_4$ ), kuuluu epäorgaanisiin reagensseihin. Sen sijaan toinen titaanidioksidin kasvatukseen käytetty prekursori on kuvassa 2.3 esitetty tetradimetyyliaminotitaani (TDMAT), joka kuuluu metalliorgaanisiin reagensseihin. Epämetallisista prekursoreista tyypillisimpiä ovat ammoniakki ( $\text{NH}_3$ ), vetysulfidi ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ja vesi ( $\text{H}_2\text{O}$ ). [7] Eri materiaalien ALD-kasvatukseen käytettyjä prekursoriyhdistelmiä on listattu lähteessä [7]. Tässä työssä titaanidioksidin kasvatukseen on prekursoreina käytetty tetradimetyyliaminotitaania ja deionisoitua vettä.

ALD-kasvatusprosessia ja sen etenemistä voidaan selittää tutkimalla prekursorien välisiä kemiallisia reaktioita. Esimerkiksi titaanidioksidin kasvatus käyttäen TDMAT- ja vesiprekursoreja voidaan esittää kahtena puolireaktiona



missä tähdellä merkityt kuvaavat pintayhdisteitä kasvatusreaktion eri vaiheissa. Kyseisten puolireaktioiden eri vaiheisiin tarvittavia energioita voidaan laskea esimerkiksi tiheysfunktionaaliteorian (*DFT*, *density functional theory*) avulla. Näin voidaan saada tietoa erilaisten prekursoriyhdistelmien soveltuvuudesta ja käyttäytymisestä ALD-prosessissa. Esimerkiksi käytettäessä TDMAT- ja vesiprekursoreita voi korkeissa kasvatuslämpötiloissa tapahtua reaktio



jossa reaktiossa 2.1 muodostuva välituote saattaa irrota ja reagoida pinnan OH-

ryhmien kanssa muuttaen reaktion kulkua. Todennäköisesti tämä hidastaa titaani-dioksidiohutkalvon kasvua, mutta saattaa vaikuttaa myös muilla tavoin muodostuvan ohutkalvon rakenteeseen. [18] Huomattavaa TDMAT-prekursorin käytössä on myös reagenssin hajoaminen 180 °C korkeammissa lämpötiloissa [19].

### 2.1.2 Kasvatusparametrit

Atomikerroskasvatuksessa on useita säädettäviä parametrejä, jotka vaikuttavat ALD-prosessiin ja kasvatetun ohutkalvon ominaisuuksiin. Tärkeimmät kasvatusparametrit ovat kasvatuslämpötila, prekursoripullon ja -linjan lämpötilat sekä prekursoripulsien ja huuhteluaikojen pituudet. Kasvatuslämpötilalla tarkoitetaan reaktiokammion ja substraatin lämpötilaa kasvatuksen aikana. Jotta ALD-prosessi toimii oikein ja itseään rajoittavasti on kasvatuslämpötilan oleellista olla atomikerroskasvatuksen lämpötilaikkunan sisällä. Kasvatuslämpötilan on havaittu vaikuttavan esimerkiksi ohutkalvon kasvunopeuteen, epäpuhtauksien määrään sekä kiteisyyteen. [7]. Näiden lisäksi puolijohteiden elektroniset ominaisuudet, kuten elektroniaukkojen konsentraatio ja liikkuvuus sekä ohutkalvon resistiivisyys, voivat riippua kasvatuslämpötilasta [20]. Näytteen lämpötilalla voi olla vaikutusta myös ohutkalvon taitekertoimeen, absorbanssiin tai muihin optisiin ominaisuuksiin.

Toimivaa ALD-prosessia varten vaadittava määrä prekursoria täytyy virrata kaasupulssin aikana kasvatuskammioon. Täten nestemäisten tai kiinteiden reagenssien täytyy höyrystyä ja saavuttaa sopiva höyrynpaine. Tämä saadaan aikaan lämmittämällä tai viilentämällä prekursoripullon ja -linjan lämpötilaa. Jos prekursorin höyrynpaine on liian alhainen, reagenssia ei välttämättä riitä monokerroksen syntymiseen. Sen sijaan prekursoripullon ja -linjan lämpötilan ollessa liian korkeat saattaa reagenssi hajota, jolloin atomikerroskasvatuksen kemialliset reaktiot eivät toimi oikein tai ohutkalvon epäpuhtauksien määrä kasvaa huomattavasti. [6, s. 12–16] Jotta prekursorikaasua saadaan ALD-prosessin kannalta riittävästi kammioon ja ylimääräinen reagenssi ehditään poistaa kasvatuskammiosta, pitää myös pulssi- ja huuhteluaikojen olla sopivat. Kasvatettavan näytteen ollessa huokoinen ohutkalvon myös kasvusyvyyteen voidaan vaikuttaa prekursoripulssien ja huuhteluaikojen pituuksilla. Esimerkiksi pidentämällä kasvatuskammioon pulssitettavan prekursorin pulssitai huuhteluaikaa on reagenssilla enemmän aikaa tunkeutua huokoiseen näytteeseen ennen huuhtoutumistaan pois kammiosta tai reagoimistaan toisen prekursoriyhdisteen kanssa. Näiden kasvatusparametrien lisäksi atomikerroskasvatuksessa voidaan muuttaa kantokaasun virtauksen suuruutta ja erilaisia tehostusparametreja, joiden avulla prekursoripulloa paineistetaan kantokaasun avulla suuremman pulssin aikaansaamiseksi.



## 2.2 Kasvatusparametrien vaikutus titaanidioksidikalvon ominaisuuksiin

Useiden sovelluskohteiden kannalta on hyödyllistä tuntea kasvatetun ohutkalvon ominaisuudet sekä osata muokata niitä. Atomikerroskasvatuksessa kasvatusparametrejä muuttamalla voidaan saada ominaisuuksiltaan erilaisia ohutkalvoja. Titaanidioksidin tapauksessa olisi erityisen mielenkiintoista hallita esimerkiksi rakenteesta puuttuvien titaani- ja happiatomien eli vakanssien konsentraatiota sekä epäpuhtausatomien, kuten typen, määrää. Vakansseilla tai tyypidouppauksella voidaan titaanidioksidista saada joko n-tyypin tai p-tyypin puolijohde. [20, 21] Muuttuvat puolijohdeominaisuudet perustuvat energia-aukossa (*band gap*) olevien energiatiilojen muutoksiin. Erilaisilla epäpuhtausatomeilla tai vakansseilla saadaan energiaaukkoon muodostettua donori- ja akseptorituloja, jotka mahdollistavat varauksenkuljettajien helpomman siirtymisen valenssituloilta johtavuusvyölle. [4, 22][1, s. 19–26] Näiden lisäksi mielenkiintoista on kasvatusparametrien vaikutus titaanidioksin kiderakenteeseen sekä optisiin ominaisuuksiin. Kasvatusparametrien vaikutus titaanidioksidiohutkalvon ominaisuuksiin riippuu myös ALD-prosessissa käytetyistä prekursoreista.

Kasvatusparametreista merkittävä vaikutus titaanidioksidiohutkalvon ominaisuuksiin on substraatin lämpötilalla. Taulukkoon 2.1 on koottu kirjallisuuden vaihtelevista tuloksista suuntaa antavasti kasvatuslämpötilan vaikutuksia TDMAT-prekursorilla kasvatetun titaanidioksidin kiderakenteeseen ja tyypiepäpuhtauksiin. Iancu *et al.* mukaan lämpötilassa 200 °C kasvatettu titaanidioksidi on sekoitus amorfisessa faasissa satunnaisesti olevista rutiilin ja brookiitin kiderakenteista. Sen sijaan lämpötilassa 250 °C kasvatetusta havaittiin röntgendiffraktiomittauksissa (*XRD*, *x-ray diffraction*) vain rutiilin piikki. Titaanidioksidin kiteisyyttä voidaan kuitenkin lisätä kasvatuksen jälkeisillä lämpökäsittelyillä. [20] Reiners *et al.* tutkivat titaanidioksidia pienen tulokulman röntgendiffraktiolla (*GIXRD*, *grazing incidence x-ray diffraction*), mutta eivät havainneet kiderakennetta lämpötilassa 200 °C kasvatetulta näytteeltä. Vasta kasvatuslämpötila 250 °C aiheutti titaanidioksidiin brookiitin ja mahdollisesti myös anataasin kiderakennetta. Näiden kiderakenteiden lisäksi rutiili havaittiin vasta lämpötilassa 300 °C kasvatetulta ohutkalvolta. [23] Myös Lee *et al.* mukaan anataasia muodostuisi kasvatuslämpötiloissa 250 °C ja 300 °C, kun titaanidioksidia kasvatetaan käyttäen TDMAT-prekursoria ja O<sub>2</sub>-plasmaa. [24, 25] Titaanidioksidin douppaukseen toimivaa tyypiepäpuhtautta on havaittu pääasiassa vain lämpötilassa 100 °C, kasvatetuissa ohutkalvoissa. Sen sijaan muissa kasvatuslämpötiloissa on havaittu vain vähäisiä määriä typpeä. Lisäksi titaanidioksidiohutkalvoissa on havaittu satunnaisia määriä hiiliepäpuhtauksia. [23, 26] Kasvatusläm-

**Taulukko 2.1** Atomikerroskasvatuksen kasvatuslämpötilan suuntaa antava vaikutus titaanidioksidiohutkalvon kiteisyyteen ja tyypiepäpuhtauksien määrään. Kasvatuksen jälkeen titaanidioksidi saattaa olla täysin tai osittain amorfista (–) ja sisältää kasvatuslämpötilasta riippuen brookiitin (B), anataasin (A) tai rutiilin (R) kiderakenteita. Brookiitti ja anataasi muodostuvat tyypillisesti hieman matalammissa lämpötiloissa, kun taas rutiilin osuus kasvaa usein korkeammissa kasvatuslämpötiloissa. Titaanidioksidin merkittävää tyypidouppausta havaitaan pääasiassa vain matalissa kasvatuslämpötiloissa. [20, 23, 24, 25, 26] Taulukkoon on lisätty myös käytetyllä ALD-laitteistolla saatuja taitekerrointuloksia helium-neon laserin aallonpituudella.

Kasvatuslämpötila	Kiderakenne	Tyyppi (atomi-%)	Taitekerroin
100 °C	–	~1	~2,3
150 °C	–	< 1	~2,3
200 °C	–/B/(R)	< 1	~2,1
250 °C	A/B/R	< 1	~1,6
300 °C	A/B/R	< 1	~1,6

pötila voi vaikuttaa myös titaanidioksidin varauksenkuljettajien konsentraatioon, liikkuvuuteen ja ohutkalvon resistiivisyyteen. Iancu *et al.* mukaan lämpötila 200 °C tuottaa suuremman elektroniaukkokokonsentraation, mutta pienemmän resistiivisyyden ja liikkuvuuden kuin 250 °C [20]. Näiden lisäksi kasvatuslämpötila voi muuttaa titaanidioksidin optisia ominaisuuksia, kuten taitekerrointa ja absorbanssia. Taulukkoon on koottu myös käytetyllä ALD-laitteistolla ja kasvatusresepteillä saatuja titaanidioksidin taitekerrointuloksia helium-neon laserin aallonpituudella ( $\lambda = 632,8$  nm). Tulokset eroavat yli 100 °C kasvatuslämpötilassa Jin *et al.* julkaistuista taitekerroimista, jotka kasvavat lämpötilan noustessa. Erilaiset tulokset saattavat kuitenkin aiheutua deionisoidun veden sijaan otsonin (O<sub>3</sub>) käyttämisestä hapettavana prekursorina. [27] Eri kasvatuslämpötilaa käyttämällä voidaan myös mahdollisesti kasvattaa joko näkyvää valoa absorboivaa ”mustaa” titaanidioksidia tai näkyvää valoa läpäisevää ”valkoista” titaanidioksidia. Kasvatuksissa on myös huomioitavaa, että käytettäessä TDMAT- ja vesiprekursoreita saattaa kasvatusreaktion välituote desorboitua pinnalta kasvatuslämpötilaa 200 °C ja korkeammissa lämpötiloissa sekä reagoida kaavassa 2.3 esitetyllä tavalla. Lisäksi korkeissa lämpötiloissa voi myös tapahtua TDMAT-prekursorin hajoamista, mikä vaikuttaa ALD-prosessin kulkuun. [18] Myös tämä voi vaikuttaa titaanidioksidin ominaisuuksiin verrattuna muilla prekursoriyhdistelmillä kasvatettuihin titaanidioksidiohutkalvoihin.

Kasvatuslämpötilan lisäksi myös prekursoripullon lämpötilan ja pulssien pituuksien avulla voidaan vaikuttaa titaanidioksidin ominaisuuksia. Esimerkiksi ohutkalvon typen määrää voidaan kasvattaa lämmittämällä TDMAT-prekursoripulloa tahallisesti liikaa. Korkea lämpötila saa TDMAT-prekursorin osittain hajoamaan, mikä aiheuttaa titaanidioksidiohutkalvoon suuremman tyypikonsentraation. [20] Titaani-

dioksidin happivakanssien määrää voidaan mahdollisesti hallita säätämällä kasvatuksen vesipulssin pituutta.

## 2.3 Titaanidioksidiohutkalvojen sovelluskohteita

Suurimpia etuja atomikerroskasvatuksessa ovat kasvatettavan ohutkalvon paksuuden tarkka hallinta, toistettavuus sekä kasvatuksen tasalaatuisuus laajoilla alueilla ja monimutkaisilla pinnanmuodoilla. Verrattuna muihin ohutkalvojen kasvatusmenetelmiin kuten kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen on atomikerroskasvatus kuitenkin melko hidas menetelmä. Tämän takia ALD-menetelmä sopii parhaiten sovelluskohteisiin, joissa halutun ohutkalvon paksuus on suurimmillaan muutamia satoja nanometrejä. Tässä mittakaavassa olevien ohutkalvojen sovelluskohteita on kuitenkin runsaasti ja sovelluskohteita on löydetty aina mikroelektroniikasta hopeakorujen tummenemista estävään pinnoitukseen. [6, s. 2, 215–217, 232]

Puolijohdeominaisuuksiltaan mielenkiintoista titaanidioksidia on tutkittu ja hyödynnetty valoaktiivisuutensa ansiosta runsaasti esimerkiksi valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa [15] ja aurinkokennoissa [28]. Näiden lisäksi titaanidioksidiohutkalvoja käytetään optisissa sovelluksissa kuten lasereiden heijastuksenestopinnoitteissa (*anti-reflective coating*) [29] ja mikroelektroniikan transistoreissa [30]. Sovelluksilla on kuitenkin usein erilaisia vaatimuksia, jotka vaativat titaanidioksidin ominaisuuksien muokkaamista. Esimerkiksi tehokkaaseen valosähkökemialliseen veden hajottamiseen titaanidioksidin energia-aukko on tyypillisesti hieman liian suuri ( $E_g \sim 3,2\text{--}3,3$  eV) ja lisäksi valenssivyön reuna on energialtaan liian matalalla. Tällöin auringonvalon virittämien elektronien muodostava potentiaali ei ole optimaalinen veden hapetus-pelkistysreaktion kannalta. Veden hajottamisen tehokkuuden parantamiseksi on tärkeää tutkia myös titaanidioksidissa olevien varauksenkuljettajien konsentraatiota ja liikkuvuutta. [15, 22] ALD-menetelmän kasvatusparametreillä ja ohutkalvon jälkikäsittelyillä voidaan muuttaa titaanidioksidin ominaisuuksia ja muokata siitä parempi materiaali valosähkökemialliseen veden hajottamiseen sekä muihin sovelluskohteisiin. Eräs mielenkiintoisista tutkimuskohteista on näkyvää valoa absorboivan ”mustan” ( $E_g \sim 1,5$  eV) ja näkyvää valoa läpipäästävän ”valkoisen” ( $E_g \sim 3,2\text{--}3,3$  eV) titaanidioksidin hyödyntäminen erilaisissa tutkimuskohteissa [4, 22].

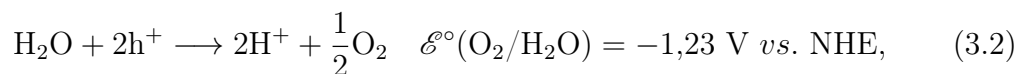
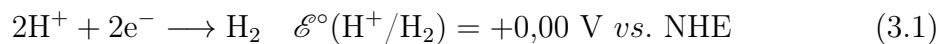
## 3 VALOSÄHKÖKEMIALLINEN VEDEN HAJOTTAMINEN

Valosähkökemiallinen veden hajottaminen on yksi lupaavista keinoista hyödyntää auringon valon energiaa varastoimalla sitä vedyn kemiallisiin sidoksiin. Ensimmäisenä valosähkökemiallisesta veden hajottamisesta julkaisivat 1972 Fujishima ja Honda, jotka tutkivat titaanidioksidin hyödyntämistä puolijohde-elektrodina [31]. Siitä lähtien menetelmää on tutkittu parempien materiaalien löytämiseksi, mutta tarpeeksi hyvää puolijohdefotoelektrodia ei ole keksitty. Sopivien materiaalien kehitys on kuitenkin haastavaa, sillä fotoelektrodilla on useita vaatimuksia. Hyvän fotoelektrodin täytyy absorboida auringon valoa tehokkaasti, muodostaa riittävä jännite suhteessa vastaelektrodiin sekä kestää korroosiota elektrolyytinesteessä. [2, s. 1–2] Moniin veden hajottamismenetelmiin verrattuna valosähkökemiallisella veden hajottamisella on kuitenkin monia etuja, kuten menetelmän toimiminen huoneen lämpötilassa sekä vedyn ja hapen muodostuminen toisistaan erillään. Nämä edut tekevät prosessista tehokkaamman ja turvallisemman. Lisäksi menetelmässä voidaan hyödyntää epäorgaanisia materiaaleja, jotka ovat huomattavasti kestävämpiä kuin orgaaniset materiaalit. [1, s. 8] Tehokkuutta varastoida auringon valoa vetymolekyyleihin kuvataan usein STH-tehokkuudella (*STH*, *solar-to-hydrogen*), jossa vuonna 1998 Khaselev ja Turner saavuttivat jopa 12,4 % tehokkuuden [32]. Nykyään on STH-tehokkuudessa on saavutettu jo 18,3 %, mutta on arvioitu, että tulevaisuudessa voidaan päästä jopa yli 30 %:n hyötysuhteeseen [33]. Titaanidioksidi on yksi valosähkökemiallisen kennon fotoanodeissa käytetyistä materiaaleista, jota voidaan kasvattaa atomikerroskasvatusmenetelmällä.

### 3.1 Toimintaperiaate

Valosähkökemiallisen veden hajottamisen pääperiaate on virittää auringon valon fotonien avulla puolijohdemateriaalin elektroneja valenssivyöltä johtavuusvyölle ja muodostaa näin elektroni-aukko-pareja. Elektronien ( $e^-$ ) ja aukkojen ( $h^+$ ) sekä niiden välisen potentiaalieron avulla voidaan pelkistää ja hapettaa vettä vedyksi ja

hapeksi puolireaktioissa



joissa  $\mathcal{E}^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$  ja  $\mathcal{E}^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  ovat pelkistys- ja hapetusreaktioihin vaadittavat sähkökemialliset potentiaalit suhteessa normaaliin vetyelektrodiin happamassa elektrolyyttinesteessä (pH 0). Happamuudeltaan tai emäksisyydeltään erilaisissa elektrolyyttiliuoksissa veden hajottamiseen tarvittavat sähkökemialliset potentiaalit ovat erilaiset. Potentiaalien pH-riippuvuus voidaan esittää kaavoilla

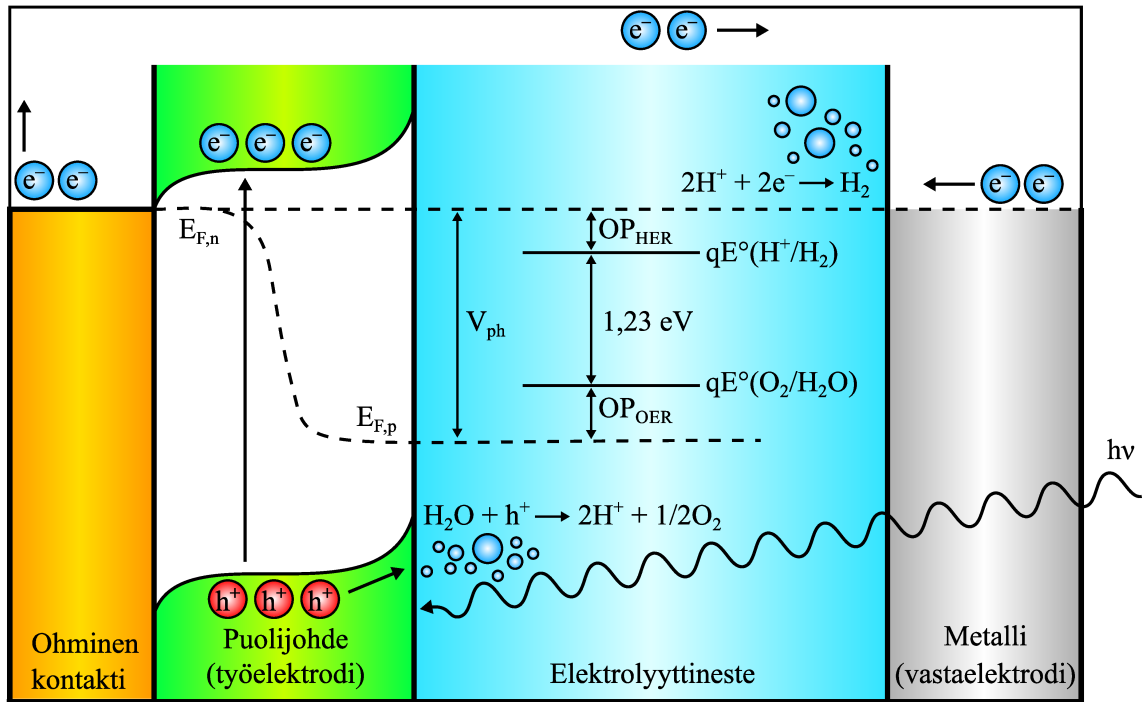
$$\mathcal{E}^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,059\text{pH} \text{ (V vs. NHE)} \quad (3.3)$$

$$\mathcal{E}^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 - 0,059\text{pH} \text{ (V vs. NHE)}. \quad (3.4)$$

Lisäksi pH:n muuttuessa myös puolijohteen valenssi- ja johtavuusvöiden potentiaalit siirtyvät samassa suhteessa veden hapetus-pelkistyspotentiaalien kanssa. [15] Jotta veden hajottaminen vedyksi ja hapeksi on mahdollista, tarvitsee valosähkökemiallisen kennon tuottama jännite olla reaktioiden 3.1 ja 3.2 perusteella vähintään  $\Delta\mathcal{E}^\circ = -1,23 \text{ V}$ . [1, s. 13–14] Tästä johtuen puolijohdemateriaalin energia-aukon on oltava vähintään 1,23 eV, jonka yli auringon valon fotonit virittävät elektroneja johtavuusvyölle. Gibbsin vapaa-energiana ilmoitettuna yhden vesimolekyylin hajottaminen yhdeksi vetymolekyyliksi ja hapeksi vaatii standardi olosuhteissa (298 K, 1 mol/dm<sup>3</sup>, 1 bar) energian  $\Delta G = 237,2 \text{ kJ/mol}$ . [15]

Valosähkökemiallinen veden hajottaminen tapahtuu tyypillisesti valosähkökemiallisessa kennossa eli PEC-kennossa (*PEC, photoelectrochemical*), joka koostuu usein puolijohdefotoanodista, kuten titaanidioksidista, ja vastaelektrodina toimivasta metallikatodista, kuten platinasta. Kuvassa 3.1 on esitetty kaaviokuva valosähkökemiallisesta kennosta. Auringon valon fotonit virittävät puolijohdefotoanodin elektroneita energia-aukon yli valenssivyöltä johtavuusvyölle muodostaen elektroni-aukko-pareja. Valenssivyölle muodostuneet aukot kulkeutuvat fotoanodin ja elektrolyyttinesteen rajapinnalle, jossa tapahtuu reaktion 3.2 mukainen veden hapetus ja syntyy happimolekyyliä. Sen sijaan johtavuusvyölle viritetyt elektronit kuljetetaan ohmista kontaktia pitkin metalliselle vastaelektrodille, jonka pinnalla tapahtuu reaktion 3.1 mukainen vedyn pelkistyminen ja vetymolekyylien muodostuminen. Olennaisessa osassa veden hajottamisen kannalta on käytetyn puolijohteen energia-aukko sekä valenssi- ja johtavuusvöiden energiat, joiden energiavälin täytyy pitää sisällään veden hapetus-pelkistysreaktion sähkökemialliset potentiaalit,  $\mathcal{E}^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$  ja  $\mathcal{E}^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ , sekä olla teoriassa suuruudeltaan vähintään 1,23 eV. Kuitenkin käytännössä ku-

van 3.1 mukaisessa yhden puolijohde-elektrodin PEC-kennossa pitää puolijohteen energia-aukon olla suurempi kuin 1,23 eV, sillä todellinen veden hajottamista ajava potentiaali ( $V_{ph}$ ) on aina pienempi kuin puolijohdteessa oleva energia-aukko. [2, s. 2–3][15] Tämä aiheutuu esimerkiksi elektronien ja aukkojen erilaisista rekombinaatio- eli yhdistymisprosesseista, spontaanista emissiosta ja Carnot’n hyötysuhteesta, kun puolijohteen varauksenkuljettajat eli elektronit ja aukot ovat epätasapainossa auringon valon aiheuttaman viritystilan takia [34, 35, 36]. Epätasapainossa tapahtuvien varauksenkuljettajien reaktioiden takia muodostuu elektronien ja aukkojen kvasi-Fermi-tasot,  $E_{F,n}$  ja  $E_{F,p}$ , joiden välinen riittävän suuri sähkökemiallinen potentiaali voi ajaa veden hajottamista. Energia-aukkoa pienemmän veden hajottamista ajavan potentiaalin lisäksi veden hapetus-pelkistysreaktio vaatii käytännössä suuremman potentiaalin kuin 1,23 V. Jotta veden hapettuminen ja vedyn pelkistymisen tapahtuisi, tarvitsee elektronien ja aukkojen kvasi-Fermi-tasojen pitää sisällään myös puolireaktioiden yli potentiaalit,  $OP_{HER}$  ja  $OP_{OER}$ . Ylipotentiaalit heikentä-



**Kuva 3.1:** Kaaviokuva valosähkökemiallisen kennon toiminnasta. Auringon valon fotonit virittävät puolijohteen elektroneja energia-aukon yli valenssivyöltä johtavuusvyölle muodostaen elektroni-aukko-pareja. Aukot siirtyvät puolijohteen ja elektrolyyttinesteen rajapinnalle, jossa muodostuu reaktion 3.2 mukaisesti happea. Elektronit kulkevat ohmisen kontaktin kautta metalliselle vastaelektrodille, jonka rajapinnalla muodostuu reaktion 3.1 mukaisesti vetyä. Jotta veden hajottaminen olisi mahdollista täytyy kvasi-Fermi-tasojen,  $E_{F,n}$  ja  $E_{F,p}$ , välinen sähkökemiallinen potentiaaliero,  $V_{ph}$ , olla suurempi kuin veden hapetus-pelkistysreaktioon vaadittava sähkökemiallinen potentiaali sekä puolireaktioiden yli potentiaalit,  $OP_{HER}$  ja  $OP_{OER}$ . Mukailtu lähteistä [15, 2]

vät valosähkökemiallisen veden hajottamisen tehokkuutta, jonka takia niitä pyritään pienentämään katalyyttimateriaalien avulla. [2, s. 2–3] Kyseisten vaatimusten ja tehokkaan auringonvalon hyödyntämisen takia sopiva puolijohde-elektrodin energia-aukko on 1,9–3,1 eV. [1, s. 56] Mikäli veden hajottamiseen vaadittavat sähkökemialliset potentiaalit eivät sovi käytetyn puolijohde-elektrodin ominaisuuksiin, voidaan PEC-kennon puolijohteen ja metallielektrodin välissä käyttää pn-liitoksella toimivaa aurinkokennoa sopivan lisäjännitteen luomiseksi. Kuvassa 3.1 esitetyn valosähkökemiallisen kennon lisäksi on olemassa myös erilaisia energia-aukkoja yhdistäviä p/n-PEC-kennoja, joissa on kiinnitetty sarjaan p-tyypin puolijohdefotokatodi ja n-tyypin puolijohdefotoanodi. [15]

Valosähkökemiallisen kennon tehokkuus voidaan esittää erilaisilla arvoilla. Tärkeimpänä vertailtavana arvona voidaan pitää STH-tehokkuutta, joka kuvaa suoraan valmiin PEC-laitteiston kykyä hajottaa vettä auringon valon avulla ilman ulkopuolista jännitettä. STH-tehokkuus lasketaan tyypillisesti jakamalla tuotettu vetymolekyyleihin sitoutunut kemiallinen energia systeemiin tulevalle auringonvalon energialla. Toinen yleisesti käytetty valosähkökemiallista tehokkuutta kuvaava arvo on ABPE (*applied bias photon-to-current efficiency*) eli fotoneista virtaa -tehokkuus ulkoisella jännitteellä, joka voidaan laskea kaavalla

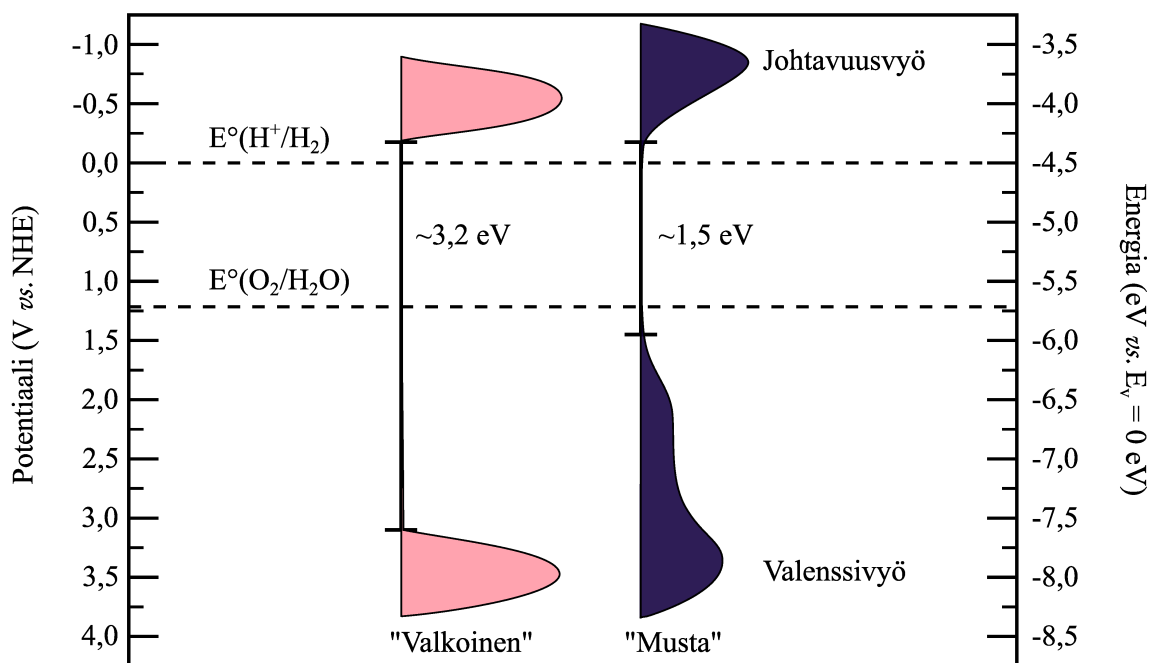
$$\text{ABPE} = \left[ \frac{|j_{ph}|(\Delta\mathcal{E}_{ws}^\circ - |V_b|)\eta_F}{P_{total}} \right], \quad (3.5)$$

missä  $V_b$  on ulkoinen jännite biasoituna työ- ja vastaelektrodin välille,  $j_{ph}$  on fotoniin aiheuttama virrantiheys ulkoisella jännitteellä,  $\Delta\mathcal{E}_{ws}^\circ$  on veden hajottamiseen vaadittava sähkökemiallinen potentiaali,  $\eta_F$  on faradinen vedyn muodostustehokkuus,  $P_{total}$  on elektrodille saapuvan valon tehotiheys. Verrattuna STH-tehokkuuteen ABPE-arvon määrittämisessä käytetään elektrodien välillä ulkoista jännitettä, jonka avulla PEC-kennosta saadaan ulos suurempi virta. ABPE-arvo ei kuitenkaan kerro tarkasti valosähkökemiallisen kennon käytännön tehokkuudesta, mutta sitä voidaan hyödyntää eri materiaalien ominaisuuksien testauksessa ja tutkimuksessa. PEC-kennojen kehityksessä käytetään myös muita vastaavia arvoja, kuten fotoneista virtaa -tehokkuus (*IPCE, incident photon-to-current efficiency*) ja absorboituneista fotoneista virtaa -tehokkuus (*APCE, absorbed photon-to-current efficiency*), jotka määritetään usein aallonpituuden funktiona. [2, s. 7–15]

## 3.2 Titaanidioksidi valosähkökemiallisessa kennossa

Tyypillisesti n-tyypin puolijohteen tunnettu titaanidioksidi on yksi tutkituimmista valosähkökemiallisen kennon fotoanodimateriaaleista. Se täyttää monia veden hajot-

tamiseen vaadittavia kriteerejä, kuten tarpeeksi suuri energia-aukko riittävän sähkökemiallisen potentiaalin saavuttamiseksi, korroosionkesto elektrolyytinesteessä sekä halpa hinta. Lisäksi titaanidioksidin valenssivyön maksimi on potentiaaliltaan suurempi kuin veden hapetuspotentiaali,  $\mathcal{E}^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  ja vastaavasti johtavuusvyön minimi on potentiaaliltaan pienempi kuin vedyn pelkistymispotentiaali,  $\mathcal{E}^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ , mikä mahdollistaa titaanidioksidin käyttämisen vain yhtä puolijohdemateriaalia hyödyntävissä PEC-kennoissa [15]. Tehokkaan valosähkökemiallisen veden hajottamisen kannalta ”valkoisen” titaanidioksidin valenssivyön energia on kuitenkin liian matala, mikä tekee energia-aukosta liian suuren. Suuren 3,2–3,3 eV:n energia-aukon takia titaanidioksidi absorboi vain ultraviolettivaloa ja sitä pienempiä aallonpituuksia ( $\lambda < 325 \text{ nm}$ ). [4, 22, 37] Tästä syystä ”valkoinen” titaanidioksidi ei absorboi riittävän hyvin auringon valoa, joka koostuu pääosin infrapuna- ja näkyvän valon aallonpituuksista [38]. Titaanidioksidin energia-aukkoa on pyritty pienentämään esimerkiksi douppaamalla titaanidioksidia metalli- tai epämetalliatomeilla, jotka muodostavat energia-aukkoon donori- tai akseptoritiloja. Näiden tilojen avulla myös matalampi energiset fotonit voivat virittää elektroneja valenssituloilta johtavuusvyölle. [39] Sen sijaan ”mustan” titaanidioksidin energia-aukko ( $E_g \sim 1,5 \text{ eV}$ ) on valosähkökemiallisen veden hajottamisen kannalta sopivampi. Kuvassa 3.2 on esitetty periaatekuva ”valkoisen” ja ”mustan” titaanidioksidin valenssi- ja johtavuusvyöiden potentiaaleista, energioista, energia-aukoista sekä veden hapetus-pelkistyspotentiaaleista happamassa elektrolyyttiliuoksessa.



**Kuva 3.2:** Periaatekuva ”valkoisen” ja ”mustan” titaanidioksidin valenssi- ja johtavuusvyöiden potentiaaleista, energioista, energia-aukoista sekä veden hapetus-pelkistyspotentiaaleista happamassa elektrolyyttiliuoksessa. Mukailtu lähteistä [15, 4, 40]



pamassa elektrolyyttiliuoksessa (pH 0). Pienemmän energia-aukon ansiosta "musta" titaanidioksidi voi absorboida fotoneita suuremmalta aallonpituusalueelta ( $\lambda < 825$  nm), mikä mahdollistaa auringon valon spektrin tehokkaamman hyödyntämisen. "Mustaa" titaanidioksidia on saatu muodostettua esimerkiksi vedytyksellä. Tällöin energia-aukon pienentyminen johtuu valenssivyö levenemisestä, joka perustuu titaanidioksidin kiderakenteen epäjärjestyksestä johtuvista energiatiloista valenssivyön maksimin yläpuolella. Diskreetteihin akseptori- tai donoritiloihin verrattuna nämä energiatilat muodostavat valenssivyön yläpuolelle jatkuvan tilatiheyden, joka pienentää energia-aukon suuruutta. Energiatilat pienentävät myös elektroni-aukko-parien rekombinaatioiden määrää.[4] Titaanidioksidin näkyvän valon absorptiota voidaan parantaa myös titaatin matalampien  $\text{Ti}^{3+/2+}$ -hapetusasteiden ja happivakanssien avulla, jotka muodostavat defektitiloja johtavuusvyön alapuolelle [41]. Valenssi- tai johtavuusvyön levenemiseen vaikuttavat esimerkiksi happivakanssit, titaaniatomien matalammat hapetusasteet ( $\text{Ti}^{3+/2+}$ ), epäjärjestyksen määrä titaanidioksidin hilarakenteessa sekä ylimääräinen vety sitoutuneena titaani- ja happiatomeihin. Kyseisiä tekijöitä voidaan tutkia esimerkiksi röntgenviritteisen fotoelektronispektroskopian, Raman-spektroskopian, laskennallisen tilatiheyden (*DOS*, *density of states*) tai fotoluminesenssimittauksen avulla. [4, 41, 42, 43, 44] Atomikerroskasvatuksen kasvatuslämpötilaa muuttamalla voidaan kasvattaa joko "valkoista" tai "mustaa" titaanidioksidia.

Titaanidioksidia voidaan hyödyntää myös korroosiosuojana muille fotoanodimateriaaleille, jotka eivät ole stabiileja elektrolyytinesteessä. Esimerkiksi piin (Si), galliumfosfidin (GaP) ja galliumarsenidin (GaAs) energia-aukot sekä valenssivyön potentiaalit ovat sopivia valosähkökemialliseen veden hajottamiseen, mutta materiaalit vaativat suojakseen auringon valoa läpäisevän ja aukkoja hyvin johtavan ohutkalvon. Hu *et al.* kasvattivat atomikerroskasvatuksella fotoanodin päälle titaanidioksidiohutkalvon, joka suojaa anodia korroosiolta, mutta läpäisee valoa ja kuljettaa aukkoja tehokkaasti titaanidioksidin päällä oleville nikkelisaarekkeille veden hapetusreaktioita varten. Toimiva titaanidioksidiohutkalvo oli ALD-kasvatuksen jälkeen amorfista ja sisälsi epäpuhtausatomeja, kuten typpeä ja hiiltä. [10] McDowell *et al.* lämmittivät amorfista ALD-kasvatettua titaanidioksidia lämpötilaan  $500^\circ\text{C}$  ja havaitsivat sen kiteytyvän anataasiksi, mutta aukkojen johtavuus pysyi silti hyvänä. Kiderakenteen sijaan titaanidioksidin aukkojen liikkuvuuteen vaikuttaa suurelta osin happivakansseista muodostuvat defektitilat. [45] Atomikerroskasvatettu titaanidioksidi sopii hyvin PEC-kennojen fotoanodeissa käytettäväksi materiaaliksi.

## 4 RÖNTGENVIRITTEINEN FOTOELEKTRONISPEKTROSKOPIA

Atomikerroskasvatuksella kasvatetun titaanidioksidin ominaisuuksiin valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa vaikuttavat esimerkiksi ohutkalvossa esiintyvät tyyppipäpuhtaudet, happivakanssit sekä titaanin matalammat hapetusasteet, joita hallitsemalla voidaan titaanidioksidin ominaisuuksia kehittää entisestään. Koska kasvatetut titaanidioksidiohutkalvot ovat usein muutamasta nanometristä pariin kymmeneen nanometriin paksuja, vaaditaan kyseisten tekijöiden tutkimiseen erittäin pintaherkkä menetelmä. Tällöin suurin osa informaatiosta saadaan vain tutkimuksen kohteena olevasta titaanidioksidista. Pinnan alkuaineiden ja kemiallisten tilojen tutkimiseen sopivia pintaherkkiä menetelmiä ovat esimerkiksi Auger-elektronispektroskopia (*AES*, *Auger electron spectroscopy*), sekundääri-ioni massaspektrometria (*SIMS*, *secondary ion mass spectrometry*) ja tässä työssä hyödynnetty röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia (*XPS*, *X-ray photoelectron spectroscopy*). Kyseiset menetelmät perustuvat materiaalin pinnalta viritettyjen elektronien ja SIMS-menetelmän tapauksessa ionien mittaamiseen ja analysointiin. [46, s. 1]

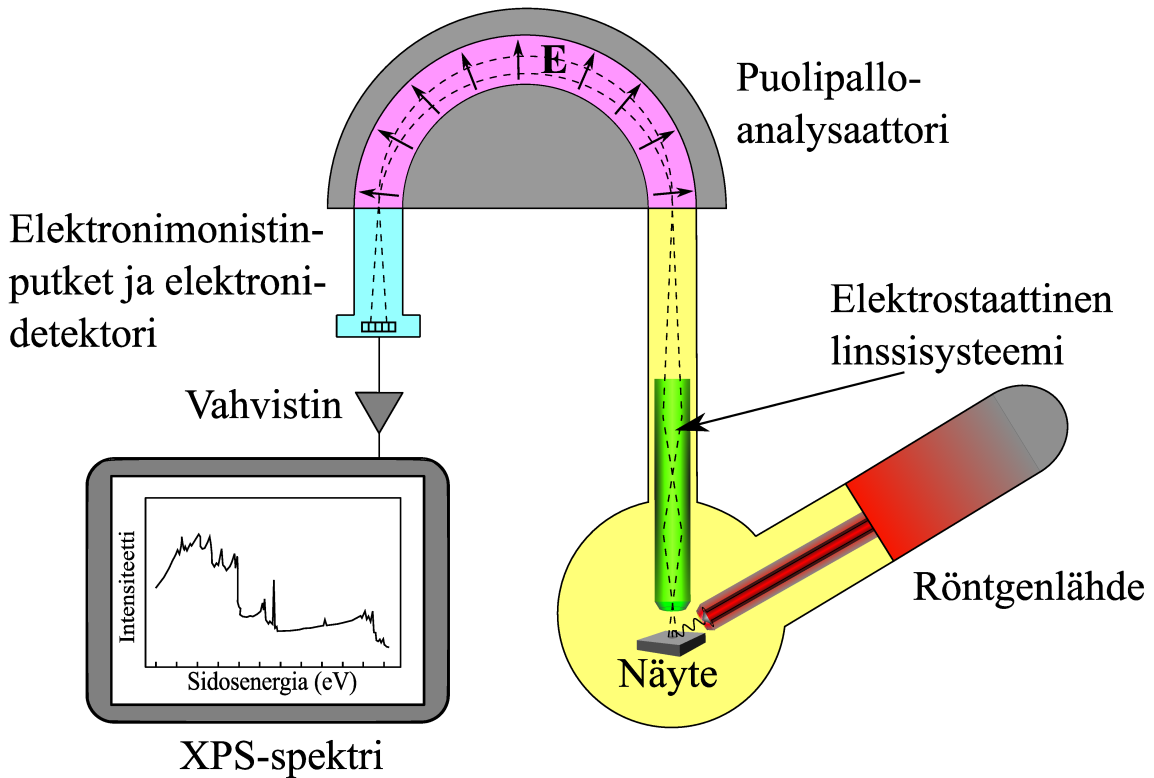
XPS-menetelmä perustuu pääosin valosähköiseen ilmiöön, jonka Heinrich Hertz havaitsi vuonna 1887 [47, s. 131] ja Albert Einstein antoi ilmiölle teoreettisen selityksen, josta hänet palkittiin fysiikan Nobel-palkinnolla vuonna 1905 [48]. Noin 50 vuotta tämän jälkeen ruotsalainen Kai Siegbahn kehitti ensimmäisen nykyaikaisen XPS-laitteiston [46, s. 5–6]. Vuonna 1981 Siegbahnille myönnettiin XPS-menetelmän eli toisin kutsuttuna ESCA-menetelmän (*electron spectroscopy for chemical analysis*), kehityksestä Nobel-palkinto [46, s. 7]. Nykyään röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia on yksi tärkeimmistä pintatieteen tutkimusmenetelmistä. Röntgenviritteisessä fotoelektronispektroskopiassa analysoitavia elektroneja viritetään hyödyntäen matalaenergistä röntgensäteilyä, joka tyypillisesti tuotetaan röntgenputkessa käyttäen alumiini- tai magnesiumanodeja. Jos virittävän säteilyn energiaa halutaan säätää, voidaan röntgensäteilyn tuottamiseen hyödyntää esimerkiksi synkrotonia. Pintaherkkyytensä lisäksi XPS-menetelmä ei vahingoita näytteitä, mikä tekee siitä erinomaisen tutkimusmenetelmä titaanidioksidin ominaisuuksien tutkimiseen.

## 4.1 Toimintaperiaate

Röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia perustuu pääosin valosähköiseen ilmiöön ja Max Planckin luomaan sähkömagneettisen säteilyn kvantittumiseen, jonka mukaan sähkömagneettinen säteily muodostuu fotoneista, eli valokvanteista [47, s. 127–129]. Jokaisella fotonilla on säteilyn taajuudesta,  $\nu$ , riippuva energia

$$E = h\nu, \quad (4.1)$$

missä  $h$  on Planckin vakio. [47, s. 133] Kun materiaali altistetaan valolle, fotonit osuvat materiaalin atomien elektroneihin ja luovuttavat niille energiansa. Mikäli virittävän säteilyn valokvantin energia on suurempi kuin elektronin sidosenergia atomissa irtautuu elektroni atomista ja tapahtuu fotoionisaatio. Lisäksi uloimpien atomikerrosten elektronit voivat kulkeutua muutamien atomikerrosten läpi ja emittoitua materiaalista ulos ympäristöön. Tällöin ilmiötä kutsutaan fotoemissioksi ja emittoi-



**Kuva 4.1:** XPS-mittauksessa röntgenfotonien virittämät elektronit kerätään ja ohjataan linssisysteemin avulla puolipalloanalysaattoriin, jonka läpäisevät vain tietyn kineettisen energian omaavat elektronit. Elektronimonistinputkissa vahvistettu intensiteetti havaitaan detektorilla, jonka jälkeen havaittu elektronimäärä tietyllä kineettisellä energialla pürtyy spektrin pisteeksi. Skannaamalla läpi näytteeltä emittoituvien eri energisten elektronien määrät saadaan analysoitava XPS-spektri. Mukailtu lähteestä [49, s. 36]

tuvaan elektronia fotoelektroniksi. [50, s. 31] Kuvassa 4.1 on esitetty XPS-mittauksen pääperiaate. XPS-menetelmässä virittävänä säteilynä käytetyn röntgensäteilyn fotonit luovuttavat energiansa elektroneille, joista uloimpien atomikerrosten elektronit pääsevät irtoamaan materiaalista. Fotoelektronit kulkevat fokusoivan elektrostaattisen linssisysteemin läpi puolipalloanalysaattoriin, jossa muuttuva sähkökenttä päästää läpi vain tietyllä kineettisellä energialla olevat elektronit. Puolipalloanalysaattorin läpäisevän elektronivuon intensiteettiä kasvatetaan elektronimonistinputkissa, jonka jälkeen ne havaitaan elektroni-ilmaisimella. Tietyllä kineettisellä energialla havaittu elektronien intensiteetti piiryy XPS-spektrin pisteeksi. Mittauksen lopputuloksena saadaan näytteeltä emittoituvien fotoelektronien intensiteetit kineettisen energian tai sidosenergian funktiona. XPS-spektrin piikkejä analysoimalla on mahdollista selvittää esimerkiksi pinnan alkuaineiden muodostamat kemialliset yhdisteet ja alkuaineiden hapetustilat sekä näiden suhteelliset osuudet.

#### 4.1.1 Röntgensäteily

Röntgensäteily on korkeaenergistä ja ionisoivaa sähkömagneettista säilyä, jota syntyy atomissa olevien elektronien siirtymistä korkeammilta energiatiloilta alimmille tiloille. Tällöin energiatilojen erotusta vastaava fotonin energia on röntgensäteilyn alueella eli aallonpituudella  $10^{-7}$ – $10^{-12}$  m [51, s. 87]. Kun alkuaineatomin alimmalta elektronikuorelta (K-kuori) on irronnut elektroni esimerkiksi kiihdytetyn elektronisuihkun seurauksena, täyttyä tyhjäksi jäänyt energiatila korkeamman energiatilan elektronilla. Tällöin atomi emittoi energiatilojen erotuksen suuruisen röntgenfotonin. Jos röntgenfotoni syntyy elektronin siirtymisestä toiseksi alimmalta elektronikuorelta (L-kuori) K-kuoren tyhjälle paikalle, kutsutaan emittoituvaa röntgensäteilyä karakteristiseksi  $K\alpha$ -säteilyksi. Vastaavasti  $K\beta$ -säteilyä syntyy elektronitransitiosta M-kuorelta K-kuorelle. [47, s. 176–177] Suurin osa karakteristisesta röntgensäteilystä koostuu  $K\alpha_{1,2}$ -säteilystä, joka syntyy elektronien siirtyessä  $L_3$ - ja  $L_2$ -kuorilta eli  $2p_{3/2}$ - ja  $2p_{1/2}$ -orbitaaleilta K-kuorelle eli  $1s$ -orbitaalille. Röntgenputkessa syntyy usein myös vähän karakteristista röntgensäteilyä, joka emittoituu enemmän kuin kerran ionisoiduista atomeista. Näiden  $K\alpha_{3,4,\dots}$ -satelliittipiikkien energiaeroja ja intensiteettejä suhteessa  $K\alpha_{1,2}$ -pääpiikkiin on esitetty kirjallisuudessa. [50, s. 33–34] Alkuaineille karakteristisen säteilyn lisäksi röntgensäteilyä syntyy, kun röntgenputken anodia kohti kiihdytetyt elektronit muuttavat kulkusuuntaansa ja hidastuvat anodimateriaalin atomiydinten vaikutuksesta. Kyseisistä ilmiöstä syntyvää röntgensäteilyä kutsutaan jarrutussäteilyksi (*brehmsstrahlung*) ja se aiheuttaa röntgensäteilyn emissiospektrin jatkuvan muodon. Jarrutussäteilystä syntyvien röntgenfotonien energioita rajoittaa ainoastaan anodimateriaalille kiihdytetyn elektronisuihkun kineettinen maksimienergia. [47, s. 138–141]

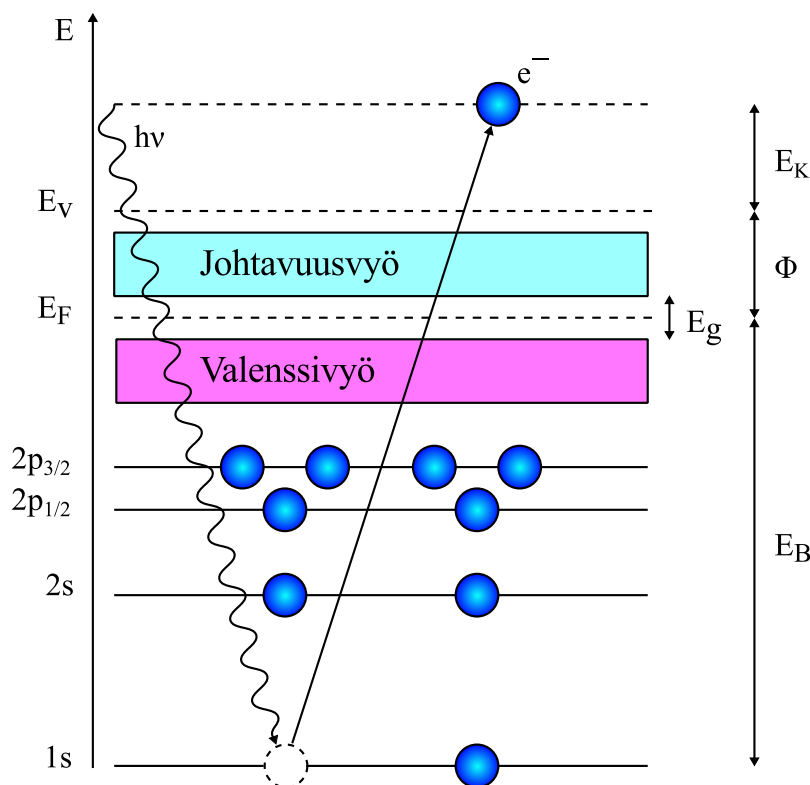
Tyypillisimmät XPS-mittauksissa käytettävät röntgensäteilylähteiden anodimateriaalit ovat alumiini tai magnesium. Alumiinin karakteristisen  $K\alpha_{1,2}$ -piikin energiaksi ja puoliarvonleveydeksi on määritetty 1486,6 eV ja 0,86 eV. Vastaavat arvot magnesiumille ovat 1253,6 eV ja 0,70 eV. Yleensä röntgensäteily saadaan aikaan röntgenputkessa, jossa anodi on päällystetty alumiinilla tai magnesiumilla. Röntgenputkessa olevaa filamenttilangan läpi johdetaan sähkövirtaa ja lanka lämpenee. Tällöin filamenttilangasta irtoaa termisiä elektroneja, jotka kiihdytetään sähkökentän avulla kohti anodia. Kun elektronit osuvat atomiin syntyy sekä karakteristista röntgensäteilyä että jarrutussäteilyä. [50, s. 33] Röntgensäteilyä voidaan synnyttää myös synkrotronilla, jossa halutulle energialle kiihdytetyt elektronit kiertävät ympyräraitaa magneettikenttien avulla ja emittoivat röntgensäteilyä ollessaan kaarevalla radalla eli kiihtyvässä liikkeessä. Verrattuna tavallisemmin käytettyyn röntgenputkeen voidaan synkrotronin tuottamien fotonien energiaa muuttaa tarkasti halutuksi. Tämä mahdollistaa esimerkiksi eri alkuaineiden pintaherkkyyden ja niistä irtoavien elektronien intensiteetin säätämisen, mikä mahdollistaa monipuolisempien mittausten suorittamisen. Tämän lisäksi synkrotronilla tuotetun säteilyn intensiteetti on huomattavasti suurempi, kuin röntgenputkella. [50, s.34–35]

### 4.1.2 Fotoelektronit

Elektronit ovat atomissa sitoutuneena tietyillä kvanttimekaanisesti laskettavilla energiatiloilla, joita vastaavat alkuaineesta riippuvat sidosenergiat,  $E_B$ . Lisäksi kiinteillä aineilla on tärkeä ominaisuus, jota kutsutaan työfunktiksi,  $\phi$ . Työfunktio on materiaalin ylimmän energiatilan, Fermi-tason ( $E_F$ ), ja vapaan elektronin energiatilan ( $E_v$ ) välinen erotus eli energia, joka tarvitaan korkeimmalla miehitetyllä energiata-solla olevan elektronin irrottamiseen materiaalin pinnalta. [47, s. 133, 441] Työfunktio voidaan esittää myös Fermi-energian,  $E_F$ , ja pinnan elektronitiheyden oskilloinnista aiheutuvan pintadipolin,  $D$ , avulla. Pintadipoli voidaan ajatella olevan myös elektrostaattinen potentiaaliero bulkkimateriaalin ja tyhjiön välillä. [52, s. 36] Täten työfunktio,  $\phi$ , voidaan kirjoittaa olevan

$$\phi = D - E_F = E_v - E_F. \quad (4.2)$$

Spektrometrilla on kuitenkin laitteistolle ominainen spektrometrin työfunktio  $\phi_{sp}$ , joka vaikuttaa mitattavan elektronin kineettiseen energiaan. Spektrometrin työfunktio ja energia-asteikko kalibroidaan siten, että elektronien sidosenergiat ovat suhteessa materiaalin Fermi-energiaan, joka on määritelty  $E_F = 0$  eV. Tämä voidaan suorittaa esimerkiksi mittaamalla kultanäytettä ja säätämällä asetukset niin, että mittaustulokset antavat halutut ja tunnetut sidosenergian arvot, kuten  $E_F = 0$  eV



**Kuva 4.2:** Fotoemissiossa fotoni luovuttaa energiansa atomin kvantittuneella energiatilalla olevalle elektronille, joka irtoaa atomista jättäen alkuperäisesti miehitetylle elektronikuorelle aukon.

ja  $\text{Au } 4f_{7/2} = 83,96 \text{ eV}$ . Tämän jälkeen kalibroidaan kahden karakteristisen piikin energia-ero vastaamaan tunnettuja kirjallisuusarvoja. Spektrometrin työfunktio on tyypillisesti vakio, mutta saattaa vaatia välillä uuden kalibroinnin. [53, s. 58–59] Täten röntgenfotonin osuessa materiaaliin ja sen energian ollessa tarpeeksi suuri irroittaakseen fotoelektronin, saa elektroni energiansäilymislain perusteella kineettisen energian

$$E_K = h\nu - E_B^F - \phi_{sp}, \quad (4.3)$$

missä  $E_B^F$  on elektronin sidosenergia suhteessa Fermi-tasoon. [50, s. 31–32] Yhtälössä 4.3 esiintyvä fotoelektronin kineettinen energia,  $E_K$ , mitataan elektrostaattisen linssisysteemin sekä puolipalloanalysaattorin avulla ja virittävän röntgensäteilyn energia tiedetään valitun röntgenputken anodimateriaalin perusteella. Esimerkiksi alumiinin karakteristisen  $K\alpha_{1,2}$ -säteilyn energian tiedetään olevan 1486,6 eV. Täten yhtälön 4.3 voidaan määrittää sidosenergia, joka mitatulla fotoelektronilla oli materiaalissa ennen fotoemissiota. Kuvassa 4.2 on esitetty kaaviokuva puolijohteen, esimerkiksi titaanidioksidin, elektronirakenteesta, fotoemissioprosessista ja siihen liittyvistä suureista.

Fotoelektronin kineettiseen energiaan ja sen avulla määritettyyn elektronin sidosenergiaan vaikuttaa merkittävästi alkuaineatomissa olevan elektronin miehittämä kvantittunut energiatila sekä alkuaineen kemiallinen tila, kun se on muodostanut kemiallisia sidoksia muiden alkuaineiden kanssa. Kemialliset sidokset muuttavat valenssitulojen varaustiheyttä, mikä vaikuttaa syvempien kuoritulojen energioihin [50, s. 44–45]. Kuoritulojen kemiallisia siirtymiä havainnoimalla voidaan XPS-spektreistä määrittää esimerkiksi titaanidioksidin titaaniatomien eri hapetusasteita, kuten  $\text{Ti}^{4+}$  ja  $\text{Ti}^{3+}$ . Alkuaineen kemiallisen tilan aiheuttama vaikutus emittoituvan fotoelektronin kineettiseen energiaan on yksi esimerkki alkutilaefekteistä [53, s. 53–54]. Muita fotoelektronin kineettiseen energiaan vaikuttavia prosesseja ovat esimerkiksi relaksaatio ja *shake-up*-prosessi, joita kutsutaan lopputilaefekteiksi. Koopmanin teoreeman mukaan elektronit eivät uudelleenjärjesty fotoemission seurauksena ja fotoelektronin sidosenergia on aina sama kuin alkutilan kvantittuneen energiatilan energia. Sen sijaan relaksaatiolla tarkoitetaan sekä atomissa olevien että ympäröivien atomien elektronien uudelleenjärjestymistä fotoelektronin emittoitumisen seurauksena sekä ionin energian minimoitumista. Tämän seurauksena fotoelektronin kineettiseen energiaan vaikuttaa relaksaatioenergia ja havaittavaa sidosenergiaa voidaan kuvata yhtälöllä

$$E_B = -\varepsilon_k - E_r(k) - \delta\varepsilon_{corr} - \delta\varepsilon_{rel}, \quad (4.4)$$

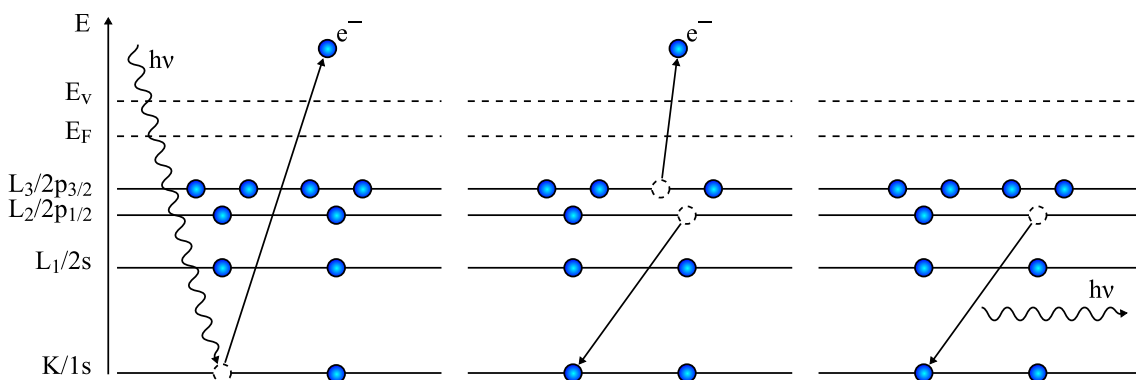
missä  $\varepsilon_k$  on elektronin alkutilan orbitaalin energia,  $E_r(k)$  on relaksaatioenergia ja  $\delta\varepsilon_{corr}$  ja  $\delta\varepsilon_{rel}$  ovat korjaustermejä, jotka voidaan yleensä jättää huomioimatta. [53, s. 53, 57–58] Valenssielektronien relaksaation seurauksena saattaa tapahtua niin kutsuttu *shake-up*-prosessi, jossa fotoelektroni luovuttaa osan energiastaan valenssielektronille ja tapahtuu esimerkiksi virittyminen valenssitalalta  $\pi$  miehittämättömälle valenssitalalle  $\pi^*$  [50, s. 49]. Tällöin analysoitavalla fotoelektronilla on pienempi kineettinen energia eli XPS-spektrissä suurempi sidosenergia verrattuna energiatilan pääpiikkiin. Muita lopputilaefektejä ovat esimerkiksi johtavuusvyöllä olevien elektronien oskillaatiomoodien virittymisestä johtuvat plasmonihäviöt [50, s. 51] sekä kuorielektronien ja valenssituloilla olevien parittomien elektronien vuorovaikutuksesta aiheutuva energiatilojen jakautuminen (*multiplet splitting*) [53, s. 58]. Näiden lisäksi röntgensäteilyn monokromaattisuus vaikuttaa mitattavan XPS-spektrin piirteisiin. Ilman monokromaattoria säteily sisältää  $K\alpha_{1,2}$ -pääpiikin lisäksi pieniä määriä röntgenfotoneja eri energioilla. Esimerkiksi  $K\beta$ -säteilyn virittämät samalta energiatilalta emittoituvat fotoelektronit saavat fotonilta suuremman kineettisen energian kuin  $K\alpha_{1,2}$ -pääpiikin virittämät fotoelektronit. Kyseisestä ilmiöstä johtuvia spektrin piikkejä kutsutaan röntgensatelliiteiksi ja ne havaitaan pienemmillä sidosenergian arvoilla kuin  $K\alpha_{1,2}$ -säteilystä syntyvät piikit. [54, s. 16–20]

### 4.1.3 Auger-elektronit

Röntgenfotonin aiheuttama fotoemissio jättää atomin elektronikuorelle vakanssin eli aukon (kuva 4.3 vasemmalla), joka voi täyttyä korkeamman energiatilan elektronilla energian minimoitumiseksi. Kun ylemmän elektronikuoren B elektroni siirtyy alemmalle energiatilalle A, vapautuu kyseisien energiatilojen A ja B erotuksen verran energiaa. Tämä energia voi siirtyä energiatilalla C olevalle elektronille. Jos energia on riittävän suuri irrottamaan energiatilalla C olevan elektronin atomista, kutsutaan atomista emittoitunutta elektronia Auger-elektroniksi. Tuntemalla atomin elektronien energiatilat voidaan prosessissa emittoituneen Auger-elektronin kineettiseksi energiaksi määrittää

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C, \quad (4.5)$$

missä  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  ovat Auger-emissioprosessissa mukana olevat elektronien energiatilat. Näiden energiatilojen avulla esitetään myös erilaiset Auger-prosessit. Esimerkiksi kuvassa 4.3 keskellä on esitetty Auger-prosessin KLL-transitio, joka on tarkemmin ilmoitettuna  $KL_2L_3$ -transitio. Esitystavassa ensimmäinen kirjain kertoo fotoelektronin jättämän aukon elektronikuoren. Toinen kirjain on energiakuori, jolta elektroni siirtyy fotoelektronin jättämään aukkoon. Kolmas kirjain esittää energiatilaa, jonka syntyvä Auger-elektroni on miehittänyt ennen emittoitumistaan ulos atomista. [50, s. 41–43] Muita tyypillisesti havaittuja Auger-transitioita ovat LMM, MNN, NOO. Jos Auger-prosessissa syntyneet vakanssit sijaitsevat valenssituloilla, käytetään nimeämisessä kirjainta V. [54, s. 17] Verrattuna kaavassa 4.3 esitettyyn fotoelektronin kineettiseen energiaan Auger-elektronin kineettiseen energiaan ei vaikuta virittävän säteilyn energia. XPS-menetelmässä virittävän säteilyn energian muuttaminen mahdollistaa Auger-emissiosta syntyvien piikkien siirtämisen sidosenergia-



**Kuva 4.3:** Fotoionisaatiossa elektronikuorelle syntyy aukko (vasemmalla), joka voi täyttyä ylemmän energiatilan elektronilla. Alemmalle energiatilalle siirtymisessä vapautunut energia voi aiheuttaa Auger-elektronin emittoitumisen atomista (keskellä) tai röntgenkvantin syntyvän röntgenfluoresenssissä (oikealla).



asteikolla olevassa spektrissä. Tätä voidaan hyödyntää, jos fotoemissiosta ja Auger-prosessista syntyvät spektrin piikit osuvat samalle sidosenergialle. Kaikkia Auger-transitioita ei kuitenkaan voida havaita yleisesti käytetyillä magnesiumin tai alumiinin  $K\alpha$ -säteilyllä, koska virittävän säteilyn energia pitäisi olla suurempi kyseisten elektronien virittämiseksi. Monokromatisoimattoman röntgensäteilylähteen tapauksessa voidaan kuitenkin hyödyntää alumiinin ja magnesiumin karakteristista  $K\alpha$ -säteilyä korkeaenergisempää jarrutussäteilyä. Tällöin kaavan 4.5 perusteella laskettava Auger-elektronin kineettinen energia on suurempi kuin alumiinin tai magnesiumin  $K\alpha$ -säteilyn energia, jonka takia Auger-transitiota vastaava spektrin piikki havaitaan negatiivisilla sidosenergian arvoilla. [50, s. 41–43] Auger-prosessin sijaan energia, joka vapautuu ylemmän elektronikuoren elektronin siirtymisestä fotoemisiossa syntyneeseen aukkoon, voi emittoitua atomista myös energiatilojen erotuksen suuruisella fotonilla. Kyseistä ilmiötä kutsutaan röntgenfluoresenssiksi, koska emittoituneet fotonit ovat energialtaan röntgenkvantteja. [47, s. 403] Kaaviokuva röntgenfluoresenssistä on esitetty kuvassa 4.3 oikealla.

#### 4.1.4 Elektronien kineettisen energian mittaaminen

XPS-mittauksen kannalta erittäin oleellinen vaihe on näytteeltä emittoituvien elektronien kineettisen energian mittaaminen, joka tapahtuu kuvassa 4.1 esitetyn elektrostaattisen linssisysteemin ja puolipalloanalysaattorin (*HSA, hemispherical analyser*) avulla. Ensimmäiseksi röntgensäteilyn vaikutuksesta tutkittavasta näytteestä emittoituvat elektronit kulkevat elektrostaattiseen linssisysteemiin, joka ohjaa ja hidastaa elektroneita ennen kulkeutumistaan puolipalloanalysaattoriin. Elektrostaattinen linssisysteemi voi hidastaa elektroneita kahdella eri tavalla, joko hidastaen elektronit tiettyyn vakionopeuteen tai tietyllä vakiohidastussuhteella. [55, s. 127–135] Ensimmäistä mittaustapaa kutsutaan vakioläpäisyenergia- eli FAT-moodiksi (*FAT, fixed analyser transmission*), josta käytetään myös nimitystä CAE-moodi (*CAE, constant analyser energy*). CAE-moodissa mitatessa linssisysteemi hidastaa eri kineettisen energian omaavat elektronit tiettyyn vakionopeuteen, jonka puolipalloanalysaattori päästää läpi. Säättämällä puolipalloanalysaattorin läpäisyenergia pieneksi saavutetaan korkea resoluutio, mutta analysaattorin läpäisevien elektronien määrä on pienempi. Sen sijaan suurella läpäisyenergialla saavutetaan mittauksessa suurempi intensiteetti, mutta resoluutio huononee. Tämän mittaustavan etu on saavutettavissa oleva korkea absoluuttinen vakioresoluutio koko spektrin alueella, mikä mahdollistaa alkuaineiden ja kemiallisten tilojen konsentraatioiden määrittäytymisen. Vakiohidastussuhdemoodilla (*FRR, fixed retard ratio*) mitatessa elektroneja hidastetaan aina tietyssä suhteessa, mutta tällöin myös puolipallon läpäisyenergia on verrannollinen fotoelektronin kineettiseen energiaan ja sitä täytyy säätää koko

spektrin energia-alueen pyyhkäisemiseksi. Verrattuna CAE-moodiin FRR-moodilla saavutetaan parempi intensiteetti suurien kineettisten energioiden eli pienien sidosenergioiden fotoelektronien havaitsemiseksi, mutta absoluuttinen resoluutio ei pysy vakiona koko spektrin alueella. Täten alkuaineiden suhteellisia osuuksia ei voida määrittää yhtä tarkasti kuin vakioläpäisyenergiamoodia käytettäessä. [56, s. 410] Tämän työn XPS-mittauksissa on mittaussuunnassa käytetty vakioläpäisyenergiaa eli CAE-moodia.

Elektrostaattisen linssisysteemin tapahtuvan hidastuksen jälkeen elektronit kulkeutuvat puolipalloanalysaattoriin, joka muodostuu kahdesta puolikaaren muotoisesta eri potentiaaleissa olevista pinnoista. Sisempi pinta on ulompaa pintaa korkeammassa potentiaalissa, jolloin puolipallon sisään muodostuu sähkökenttä. Säädetävän potentiaalieron suuruuden muodostaman sähkökentän voimakkuuden ansiosta puolipallon läpäisevät vain tietyllä kineettisellä energialla olevat elektronit, kun taas loput elektronit ajautuvat analysaattorin seinämiin. Analysaattorin läpäisevien elektronien kineettinen energia eli läpäisyenergia voidaan laskea kaavalla

$$E_p = e(V_1 - V_2) \left( \frac{r_1 r_2}{r_2^2 - r_1^2} \right), \quad (4.6)$$

missä  $V_1$  ja  $V_2$  ovat sisemmän ja ulomman puolikaaripinnan potentiaalit. Vastaavasti  $r_1$  ja  $r_2$  ovat puolikaaripintojen säteet. [55, s. 128–129] Elektrostaattisen linssisysteemin hidastuspotentiaalia ja analysaattorin läpäisyenergiaa säätämällä voidaan mitata näytteeltä emittoituvien elektronien määrät halutulla kineettisen energian alueella. Alkuperäisesti eri kineettisillä energioilla olevat elektronit pääsevät linssisysteemin ja analysaattorin läpi detektorille eri todennäköisyyksillä. Tätä linssisysteemistä, analysaattorista ja detektorista riippuvaa elektronien havaitsemisen tehokkuutta kuvataan laitteistolle ominaisella transmissiofunktiolla. CAE-mittaussuunnassa puolipalloanalysaattorin päästää lävitseen vain tietyllä kineettisellä energialla olevat elektronit. Tästä syystä eri nopeuksilla kulkevien elektronien läpäisytodennäköisyyteen vaikuttaa ainoastaan linssisysteemin transmissiofunktio, joka on tyypillisesti muotoa

$$T(E_K) \propto E_K^n, \quad (4.7)$$

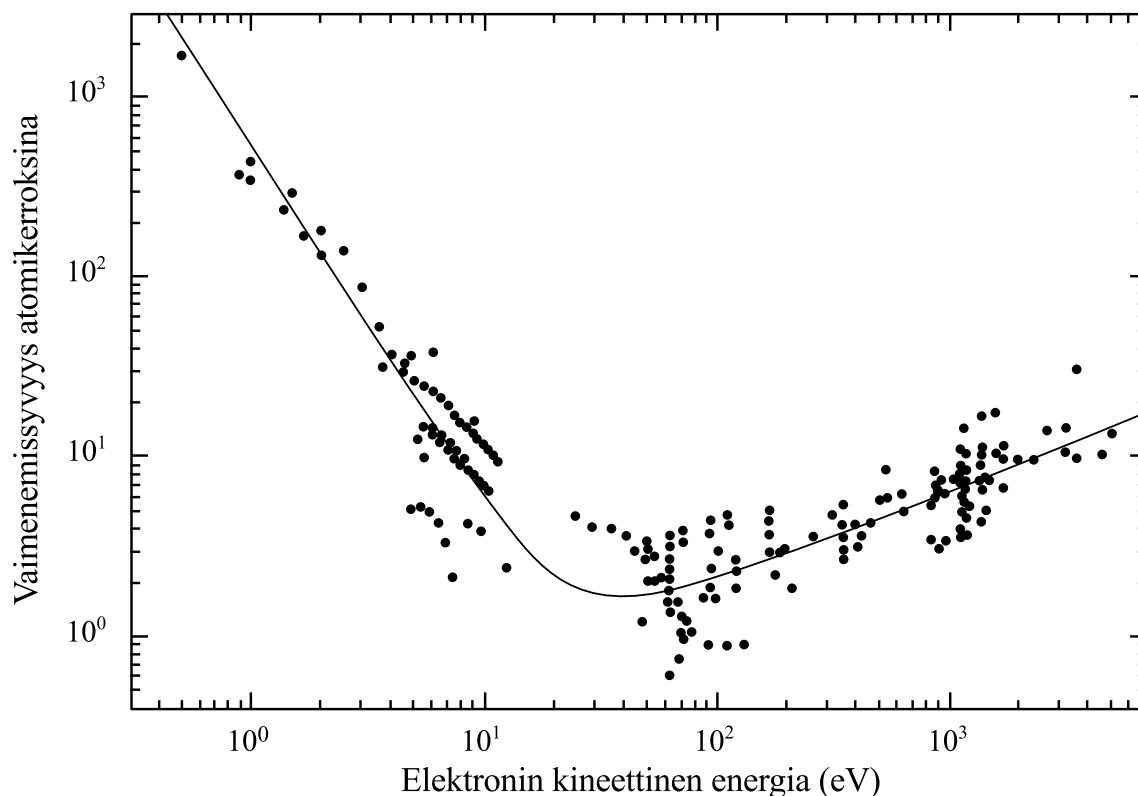
missä  $n$  on laitteistolle ominainen vakio. [53, s. 68] CAE-moodissa mitatusta XPS-spektristä alkuaineiden suhteellisten osuuksien määrittystä varten saatua mittaustietoa on korjattava linssisysteemin transmissiofunktion avulla.

Läpäistyään linssisysteemin ja puolipalloanalysaattorin elektronit saapuvat elektronimonistinputkeen (*CEM, channel electron multiplier*). Elektronimonistinputket ovat puolijohtavasta lasista valmistettuja putkia, joiden päiden välinen potentiaa-

liero on tyypillisesti noin 2–4 kV. Putken seinämään törmätessään elektroni tuottaa sekundaarielektroneja, jotka kiihdytetään uudelleen kohti seinämää sekundaarielektronien määrän lisäämiseksi. Näin alkuperäisen elektronivuon intensiteettiä voidaan kasvattaa huomattavasti. Elektronimonistinputkien tyypillisimmät mallit ovat kaareva monistinputki ja kanavalevy. Kaareva monistinputki muodostuu mahdollisimman suppilomaisesta sisääntuloaukosta ja kaarevasta monistinputkesta. Nämä mahdollistavat hyvän elektronien keräämisalueen sekä sopivan sekundaarielektroneja synnyttävien törmäysten määrän. Paremman sensitiivisyyden saavuttamiseksi detektorit koostuvat monesti useista kaarevista elektronimonistinputkista. Kanavalevyt sen sijaan koostuvat sadoista tuhansista samansuuntaisesti rinnakkaisista pienistä elektronimonistinputkista, jotka ovat halkaisijaltaan vain kymmeniä mikrometrejä ja pituudeltaan noin 1–2 mm. Kanavalevyjä käytetään usein paikkasensitiivisissä detektoreissa sekä kuvantamisessa. Elektronimonistinputkien ja kanavalevyjen jälkeen mitataan elektronien intensiteetti. Kaarevien monistinputkien tapauksessa intensiteetti voidaan määrittää joko pulssien tai elektronien tuottaman virran perusteella. Sen sijaan kanavalevyjen tapauksessa hyödynnetään tyypillisesti skintillaattoria, josta emittoituva valo voidaan havaita kameran avulla. Määrittämällä elektronien määrät eli intensiteetit kineettisen energian funktiona voidaan piirtää XPS-spektri. [55, s. 136–138]

## 4.2 Pintaherkkyys

Pintaherkkyytensä ansiosta XPS-menetelmä sopii mainiosti muutamien kymmenien nanometrien paksuisten atomikerroskasvatettujen titaanidioksidihutkalvojen tutkimiseen, koska tällöin informaatio, esimerkiksi tyypiepäpuhtauksien määrä, saadaan vain mielenkiinnon kohteena olevasta titaanidioksidista eikä alla olevasta substraatista. XPS-menetelmän pintaherkkyys perustuu elektroniemissioprosesseissa atomeista irronneiden elektronien kulkeutumiseen materiaalissa. Virittävänä säteilynä käytetty röntgensäteily irroittaa elektroneja atomeista jopa mikrometrien syvyydellä tutkittavan näytteen uloimmasta atomikerroksesta, mutta kemiallisten tilojen analyysiin käytettävää informaatiota kantavat elektronit ovat peräisin vain muutamien atomikerrosten syvyydeltä. [54, s. 11–12] Kulkiessaan materiaalissa elektronit kokevat elastista ja epäelastista sirontaa. Keskimääräinen epäelastinen vapaamatka (*IMFP*, *inelastic mean free path*) kuvaa keskimääräistä matkaa, jonka elektronit kulkevat epäelastisien sirontatapahtumien välillä menettämättä kineettistä energiaansa. Kyseiset elektronit, jotka eivät ole menettäneet kineettistä energiaansa, kantavat mukanaan informaatiota alkuperäisestä sidosenergiastaan atomissa. Riippuen elektronin kineettisestä energiasta keskimääräinen epäelastinen vapaamatka on suuruudeltaan muutamia nanometrejä, mikä mahdollistaa XPS-menetelmän pintaherk-



**Kuva 4.4:** Universaalikäyrä, jossa on esitetty elektronien vaimenemissyvyys kineettisen energian funktiona. Mitatut pisteet vastaavat eri alkuaineita, joissa elektronit kulkevat. [49, s. 47].

kyiden. [50, s. 52] Epäelastisen sironnan lisäksi elektronien kulkuun materiaalissa vaikuttaa lisäksi elastinen sironta, joka muuttaa elektronin kulkusuuntaa, mutta ei vaikuta elektronin kineettiseen energiaan. Vaimenemissyvyys ( $AL$ , *attenuation length*) ottaa huomioon elastisen sironnan vaikutuksen elektronien kulkuun materiaalissa. [50, s. 52] Tutkimuksissa on havaittu, että elektronin vaimenemissyvyys ei riipu alkuaineesta vaan elektronin kineettisestä energiasta kuvassa 4.4 esitetyn universaalikäyrän mukaisesti. Universaalikäyrästä havaitaan, että vaimenemissyvyys on käyrän minimialueella, noin 10–1000 eV kineettisellä energialla, vain alle 10 atomikerrosta. Emittoituvien elektronien vaimenemista ja intensiteettiä kuvaa laskennallisesti Beer–Lambertin laki

$$I_z = I_0 e^{-z/\lambda \sin \theta}, \quad (4.8)$$

missä  $I_z$  on materiaalista syvyydeltä  $z$  emittoituvien elektronien intensiteetti,  $I_0$  on pinta-atomeista irtoavien elektronien intensiteetti,  $\lambda$  on elektronien vaimenemissyvyys ja  $\theta$  on elektronien emittoitumiskulma pinnan tasoon nähden. Informaatio-  
syvyudeksi kutsutaan syvyyttä, josta saadaan 95 prosenttia havaituista elektroneista. Hyödyntämällä kaavaa 4.8 voidaan XPS-menetelmän informaatio-  
syvyudeksi määrittää  $3\lambda \sin \theta$ , jonka perusteella informaatio-  
syvyttä voidaan myös säätää mitta-

kulmaa muuttamalla. Esimerkiksi mittaamalla elektroneja  $30^\circ$  emittoitumiskulmalta pinnan tasoon nähdään voidaan informaatio syvyys puolittaa. Näistä syistä XPS-menetelmällä saadaan informaatiota alle kymmenen nanometrin syvyydeltä, mikä tekee siitä erinomaisen menetelmän ohuiden ALD-kasvatettujen titaanidioksidiohutkalvojen alkuaineiden sekä kemiallisten tilojen tutkimiseen. [50, s. 52–53]

### 4.3 Pinnan alkuaineiden ja kemiallisten tilojen konsentraatioanalyysi

XPS-tutkimuksen mittaustuloksena saadaan spektri, jossa on esitetty näytteestä emittoituvien elektronien intensiteetti elektronin kineettisen energian tai sen avulla lasketun sidosenergian funktiona. Fotoemissiossa ja Auger-prosessissa syntyneet elektronit, jotka eivät ole menettäneet energiaansa epäelastisissa törmäyksissä, havaitaan spektrissä selkeinä karakteristisina piikkeinä. Sen sijaan XPS-spektrin jatkuva tausta aiheutuu esimerkiksi epäelastisesti sironneista sekä jarrutussäteilyn virittämistä elektroneista. Tyypillisesti XPS-mittauksessa näytteeltä mitataan yleis- (*survey spectra*) ja tarkkuusspektrejä (*high-resolution spectra*). Laajan energia-alueen yleisspektrin avulla näytteeltä määritetään kaikki mahdolliset eri alkuaineiden karakteristisia energiatiloja vastaavat piikit, jonka jälkeen mitataan kapean energia-alueen tarkkuusspektri kiinnostuksen kohteena olevan alkuaineen energiatilalta, esimerkiksi Ti 2p. Yleisspektriin verrattuna tarkkuusspektreissä pyritään mittaasetuksia, kuten puolipalloanalysaattorin läpäisyenergiaa ja mittauspisteiden energiaväliä säättämällä, mahdollisimman hyvään resoluutioon. Tämä mahdollistaa kemiallisten tilojen ja pienienkin energiasiirtymien havaitsemisen. [54, s. 15–16]

Analysoimalla XPS-mittauksen spektrejä voidaan määrittää näytteen pinnalla olevien alkuaineiden ja kemiallisten sidosten konsentraatiot. Spektrien fotoelektronipiikit vastaavat vain muutamien atomikerrosten syvyydeltä emittoituvia elastisesti kulkeutuneita elektroneja. Tällöin alkuaineen karakteristisen fotoelektronipiikin intensiteetti eli pinta-ala on riippuvainen kyseisten alkuaineatomien määrästä mitta-alueen pintakerroksissa. Eri alkuaineiden piikkien intensiteetteihin vaikuttavat kuitenkin myös muut lisätekijät, kuten elektronin keskimääräinen vapaamatka näytteessä, röntgensäteilyvuon voimakkuus, pinta-ala, jolta elektroneja kerätään sekä vuorovaikutusala (*cross-section*,  $\sigma$ ). Näiden lisätekijöiden vaikutus eri energiatilojen piikkien intensiteetteihin on otettu huomioon jokaiselle orbitaalille ominaisessa sensitiivisyyskertoimessa. [54, s. 25] Sensitiivisyyskertoimeen suurin vaikuttava tekijä on vuorovaikutusala, joka riippuu elektronin sidosenergian ja fotonin energian erotuksesta, atomiluvusta sekä energiatilan  $n$ ,  $l$  ja  $j$  kvanttiluvuista. [50, s. 36]. Alkuaineen elektronien energiatiloilla, joilla vuorovaikutusala on suuri, voidaan

mittauksissa havaita hyvinkin pieni suhteellinen määrä alkuainetta. Pienillä vuorovaikutusalan arvoilla voidaan alkuaine havaita noin 0,1 atomiprosenttiin saakka. [50, s. 44–46] Sensitiivisyyskertoimen ja piikin pinta-alan avulla voidaan näytteen pintakerroksissa olevien alkuaineatomien tiheydeksi määrittää

$$n = \frac{I_x}{S_x}, \quad (4.9)$$

missä  $I_x$  on alkuaineen  $x$  karakteristisen fotoelektronipiikin pinta-ala ja  $S_x$  fotoelektronipiikkiä vastaavan energiatilan sensitiivisyyskerroin. [54, s. 25] Alkuaineen suhteellinen osuus eli konsentraatio,  $C_x$ , voidaan laskea alkuaineatomien tiheyden suhteena muiden pinnalla olevien alkuaineiden  $i$  atomitiheyksien summaan eli

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}. \quad (4.10)$$

Vastaavasti myös kemiallisten sidosten konsentraatioita voidaan määrittää käyttämällä kaavassa 4.10 alkuaineen fotoelektronipiikkiin sovitettua kemiallisen sidoskomponentin pinta-alaa ja vertaamalla sitä muihin pinnalla oleviin sidoskomponentteihin. [50, s. 44–46] Näin voidaan määrittää titaanidioksidin eri hapetusasteiden sekä hapen ja titaanin suhteelliset osuudet toisiinsa.

## 5 ELLIPSOMETRIA

Ellipsometria on optisiin ilmiöihin perustuva mittaussuomenetelmä, jolla voidaan määrittää esimerkiksi ohutkalvojen kerrospaksuuksia ja taitekertoimia sekä substraattien optisia arvoja, kuten vaimenemisvakio. Valoa ja sen interferenssiominaisuuksia hyödynnettiin ohutkalvojen tutkimiseen jo 1700-luvulla, mutta ellipsometria kehitettiin vasta 1800-luvulla polarisoidun valon keksimisen jälkeen. Ellipsometriassa käytettävän tekniikan kehitti 1800-luvun lopulla Paul Drude, joka hyödynsi polarisoidun valon kohtisuorien komponenttien vaihe-eroa kymmenien Ångströmiön paksuisten ohutkalvojen mittaamiseen. Jos valon kohtisuorilla komponenteilla on vaihe-ero, kutsutaan valoa elliptisesti polarisoituneeksi. Tästä Paul Druden kehittämä mittaussuomenetelmä on saanut myös nykyään käytetyn nimensä, ellipsometria. Suuri edistysaskel ellipsometreille oli 1900-luvun loppupuolella kehitetyt digitaaliset tietokoneet, jotka mahdollistivat esimerkiksi ellipsometrien laskentatehon kehittymisen ja automatisoitumisen. Vanhemmat ellipsometrit käyttivät mittauksissa vain yhtä aallonpituutta, mutta nykyään hyödynnetään paljon myös spektroskopisia ellipsometrejä, joissa käytettävän valon aallonpituutta voidaan muuttaa. Tällöin tutkittavalle materiaalille saadaan määritettyä dispersion seurauksena muuttuva taitekerroin eri aallonpituuksille. [57, s. xv, 5] Spektroskooppisen ellipsometrin datan avulla voidaan laskea myös materiaalin varauksenkuljettajien tiheys, liikkuvuus ja materiaalin johtavuus. [58, s. 3–4]

Ellipsometri sopii hyvin atomikerroshkasvatettujen titaanidioksidiohutkalvojen tutkimiseen. Sen avulla voidaan varmistaa ALD-kasvatetun ohutkalvo paksuus sekä titaanidioksidin taitekerroin, joka auttaa fotoanodin ominaisuuksien tutkimisessa. Taitekerroin ja sen muutokset titaanidioksidia lämmitettäessä voivat kertoa esimerkiksi titaanidioksidin kidemuodosta ja tiheydestä. Tarpeeksi korkeissa lämpötiloissa ja hapettavissa olosuhteissa tehdyn lämmityksen seurauksena titaanidioksidi voi muuttua amorfisesta rutiilikidemuotoon, joka vaikuttaa fotoanodin ominaisuuksiin valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa. [59]

## 5.1 Toimintaperiaate

Ellipsometrin toiminta perustuu optisella aallonpituusalueella (100–1000 nm [60]) olevan elliptisesti polarisoituneen valon heijastumiseen ja taittumiseen näytteestä. Valon polarisaatio voidaan jakaa kahteen kohtisuoraan komponenttiin: valon tulotason suuntaiseen (p-suunta) ja tulotasoa vastaan kohtisuoraan komponenttiin (s-suunta). Elliptisesti polarisoituneella valolla kyseisillä komponenteilla on vaihe-ero,  $\delta$ . Ympyräpolarisoitunut valo on elliptisesti polarisoituneen valon erikoistapaus, jossa polarisaatiokomponenttien vaihe-ero on tasan  $90^\circ$ . Kun elliptisesti polarisoitunut valo kohtaa kahden eri taitekertoimen väliaineen rajapinnan, osa valosta heijastuu ja osa transmittoituu pinnan läpi. Sekä p- että s-suunnalle voidaan laskea Fresnelin heijastuskertoimet  $r_{ij}^p$  ja  $r_{ij}^s$ , jotka riippuvat rajapinnan väliaineiden  $i$  ja  $j$  taitekertoimista sekä valon tulo- ja taittumiskulmasta. Fresnelin heijastuskertoimet kuvaavat heijastuvan ja saapuvan valon amplitudien suhdetta p- ja s-polarisaatiosuunnissa väliaineiden  $i$  ja  $j$  rajapinnassa. Piisubstraatin päälle atomikerroskasvatetun titaanidioksidiohutkalvon tapauksessa valo saapuu ensin ilman ja titaanidioksidin väliseen rajapintaan, jonka jälkeen heijastuminen voi tapahtua myös titaanidioksidin ja piin välisestä rajapinnasta. Kuvassa 5.1. on esitetty periaatekuva valon heijastumisesta ja taittumisesta kahdesta eri rajapinnasta. Kahden heijastusrajapinnan tapauksessa näytteen heijastuskertoimet p- ja s-polarisaatiosuunnissa voidaan kirjoittaa seuraavasti

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-i2\beta}}, \quad (5.1)$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-i2\beta}}. \quad (5.2)$$

Muuttuja  $\beta$  on

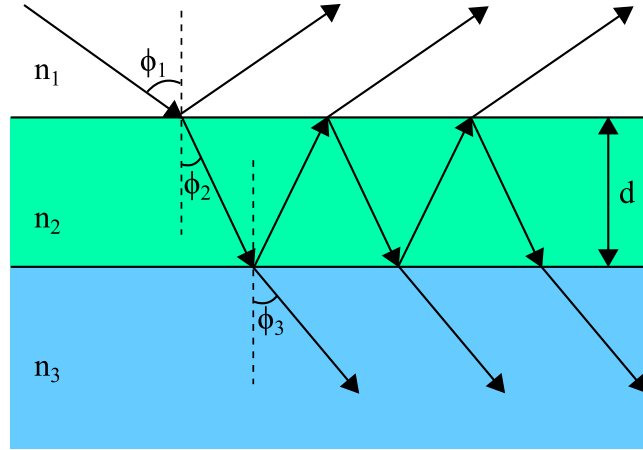
$$\beta = 2\pi \left( \frac{d}{\lambda} \right) n_2 \cos \phi_2, \quad (5.3)$$

missä  $d$  on ohutkalvon paksuus,  $\lambda$  on aallonpituus,  $n_2$  on ohutkalvon taitekerroin ja  $\phi_2$  on ohutkalvoon saapuvan valon taittumiskulma. Ellipsometrimittauksen kannalta tärkeitä parametrejä ovat  $\Psi$  ja  $\Delta$ , joiden perusteella ellipsometri laskee tuloksia.  $\Psi$ -arvo määritellään kaavojen 5.1 ja 5.2 heijastuskertoimien eli saapuvan ja heijastuvan valon amplitudien suhteiden avulla seuraavasti

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|}. \quad (5.4)$$

Kun elliptisesti polarisoitunut valo heijastuu rajapinnasta, muuttuu p- ja s-suunnan polarisaatiokomponenttien vaihe-ero,  $\delta$ .  $\Delta$ -arvo määritellään saapuvan ja heijastu-





**Kuva 5.1:** Periaatekuva valon heijastumisesta ja taittumisesta kahdesta eri rajapinnasta eli esimerkiksi valon saapuessa piisubstraatin päällä olevalle titaanidioksidiohutkalvolle. Mukailtu lähteestä [61, s. 16].

van elliptisesti polarisoituneen valon p- ja s-komponenttien vaihe-eron erotukseksi

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2, \quad (5.5)$$

missä  $\delta_1$  on saapuvan valon ja  $\delta_2$  heijastuvan valon polarisaatiokomponenttien vaiheero. Yhtälöissä 5.4 ja 5.5 esiintyvät parametrit  $\Delta$  ja  $\Psi$  voidaan esittää myös samassa yhtälössä

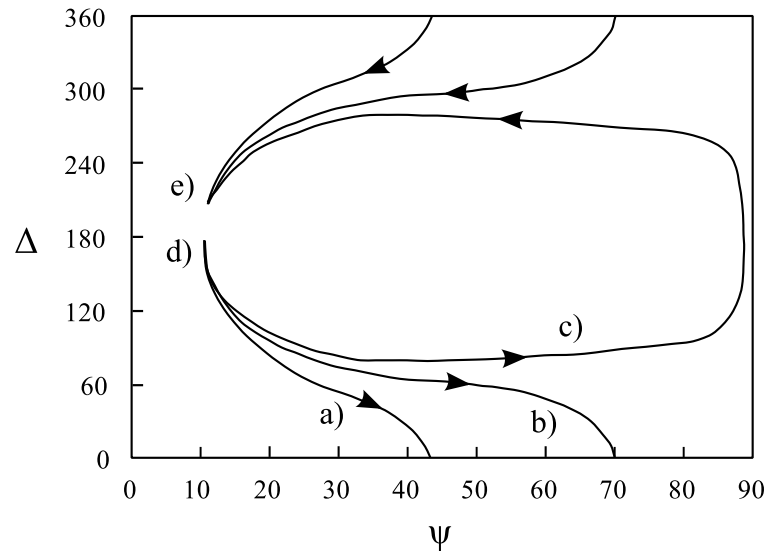
$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s}, \quad (5.6)$$

jota kutsutaan ellipsometriyhtälöksi. Parametrit  $\Delta$  ja  $\Psi$  ovat ellipsometrin mittaamat arvot, joiden perusteella tulokset lasketaan. [61, s. 10–18]

Jos tiedetään substraatin sekä ohutkalvon taitekerroin ja vaimenemisvakio sekä ohutkalvon paksuus, voidaan kaavojen 5.1, 5.2, 5.3 ja 5.6 avulla laskea oletetut  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot. Laskemalla  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvoja eri taitekertoimilla ja paksuuksilla saadaan määritettyä kuvassa 5.2 esitettyjä  $\Delta/\Psi$ -tasossa kulkevia ratoja. Kuva 5.2 esittää läpinäkyvän ohutkalvon taitekertoimen, kerrospaksuuden sekä  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvojen rippuvuussuhdetta tietyllä substraatilla, saapuvan valon tulokulmalla ja aallonpituudella. Vertaamalla ellipsometrin mittaamia  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvoja laskettuihin  $\Delta/\Psi$ -ratioihin saadaan tulokseksi ohutkalvon taitekerroin ja paksuus. Ellipsometritulosten analyysin kannalta on tärkeää ymmärtää  $\Delta/\Psi$ -tason ratojen syklisyys. Kun tietyn taitekertoimen ohutkalvoa kuvaavat  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot vastaavat kuvan 5.2 lopetus pistettä  $e$ ), on ohutkalvon paksuus

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \phi_1}} \quad (5.7)$$

tai arvon  $d$  monikerta. Kaavassa 5.7 kulma  $\phi_1$  on näytteelle saapuvan valonsäteen



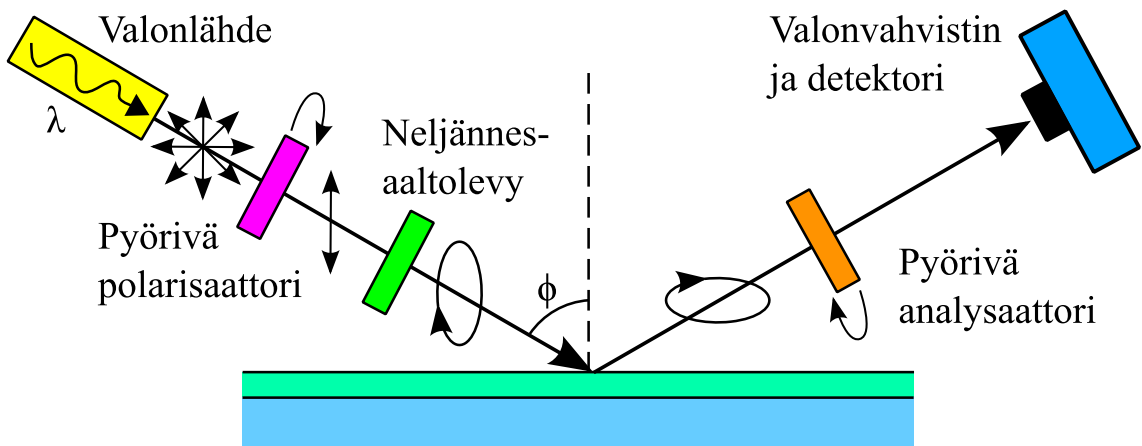
**Kuva 5.2:**  $\Delta/\Psi$ -tasossa kulkevat radat erilliskiteisen piisubstraatin päällä oleville läpinäkyville ohutkalvoille, joilla on eri taitekertoimet: a) 2,0, b) 1,65, c) 1,46. Ratojen pisteet kuvaavat tietyn taitekertoimen ohutkalvon paksuutta erilliskiteisen piisubstraatin pinnalla.  $\Delta/\Psi$ -ratioihin vaikuttavat myös näytteelle saapuvan valon tulokulma sekä aallonpituus. Pisteessä d) on radan aloituspiste eli puhdas substraatti. Pisteessä e) on radan lopetuspiste eli kaavalla 5.7 laskettavan kerrospaksuuden monikertaa vastaavat  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot. Mukailtu lähteestä [61, s. 43].

tulokulma pinnan normaaliin nähden. Jos ohutkalvon paksuus on kaavalla 5.7 laskettavaa arvoa suurempi, lähtevät  $\Delta/\Psi$ -tason arvot kiertämään taitekertoimen määräämää rataa uudestaan alkupisteestä d). Tämän takia kaksi saman taitekertoimen eri kerrospaksuutta voivat tuottaa tuloksena samat  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot. Lisäksi kuvasta 5.2 voidaan havaita, että lähellä aluetta, jossa  $\Delta/\Psi$ -rata aloittaa uuden kierroksen, eri taitekertoimien radat ovat lähellä toisiaan. Tällöin ellipsometrimittauksessa saadut  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot voivat vastata montaa eri taitekerrointa, mikä vaikuttaa tulosten luotettavuuteen. Lisäksi tulosten luotettavuutta arvioidessa on tärkeää miettiä vastaako mitattava näyte mallia tasaisesta ja homogeenisestä ohutkalvosta, jonka perusteella  $\Delta/\Psi$ -ratioja on laskettu. [61, s. 39–45]

## 5.2 Laitteisto

Ellipsometrilaitteistot perustuvat polarisoimattoman monokromaattisen valon muuttamiseen elliptisesti polarisoituneeksi ja valon intensiteetin tutkimiseen heijastuksen jälkeen. Tähän hyödynnetään polarisaattoreita ja neljännesaaltolevyä. Null Seeking-menetelmään perustuvalla ellipsometrillä pyritään löytämään polarisaattoreita säättämällä tilanne, jolloin ellipsometrin detektori ei havaitse enää valoa eli lähtevän valon intensiteetti on polarisaattoreiden, neljännesaaltolevyn ja heijastuksessa tapah-

tuvan vaihe-eron muutoksen yhdistelmänä saatu nollaan. Null Seeking -menetelmään perustuvan ellipsometrin periaatepiirros on esitetty kuvassa 5.3. Mittauksen aikana valonlähde tuottaa monokromaattista ja polarisoimatonta valoa, joka kulkee polarisaattorin ja neljännesaaltolevyn läpi matkalla näytteen pinnalle. Polarisaattori muuttaa valon lineaarisesti polarisoituneeksi, jonka jälkeen  $45^\circ$  kulmaan asetettu neljännesaaltolevy muuttaa valon polarisaation elliptiseksi. Kun elliptisesti polarisoitunut valo kohtaa näytteen pinnan, osa valosta heijastuu ja osa taittuu kuvassa 5.1 esitetyn periaatteen mukaisesti. Heijastuksessa elliptisesti polarisoituneen valon p- ja s-suunnan polarisaatiokomponenttien vaihe-ero muuttuu ja valon polarisaatio voi muuttua myös elliptisestä takaisin lineaariseksi. Heijastumisen jälkeen valo saapuu toiselle polarisaattorille, jota kutsutaan analysaattoriksi. Analysaattorin läpäisevä valo havaitaan valonvahvistimen avulla. Automaattisessa Null Seeking -menetelmään perustuvassa ellipsometrissa polarisaattori ja analysaattori pyörivät automaattisesti laitteiston ohjelmiston avulla, mikä muuttaa analysaattorin läpi detektorille pääsevän valon intensiteettiä. Detektorille saapuvan valon intensiteetti vaihtelee nollaan vain silloin, kun polarisaattori on sopivassa asennossa ja elliptisesti polarisoitunut valo muuttuu heijastuessaan lineaarisesti polarisoiduksi. Tällöin sopivassa asennossa oleva analysaattori estää kyseisen lineaarisesti polarisoituneen valon läpikäynnin, jolloin detektorilla ei havaita valoa. Ellipsometrin mittaamat  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot saadaan polarisaattorin ja analysaattorin asennoista sillä hetkellä, kun intensiteetin nollakohta saavutetaan. Polarisaattorin ja analysaattorin asentojen kombinaatiot voidaan jakaa kulma-alueisiin 2 ja 4, joissa voidaan määrittellä polarisaattorin ja analysaattorin kulmien välinen yhteys  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvoihin. Alue 2 ja sen  $\Delta$ - ja



**Kuva 5.3:** Null Seeking -menetelmään perustuvan ellipsometrin pääperiaate. Automaattisesti pyörivät polarisaattori ja analysaattori vaikuttavat detektorille saapuvan valon intensiteettiin. Kun polarisaattori ja analysaattori ovat tietyssä kulmassa, detektori ei havaitse enää valoa ja intensiteetti on saatu nollaan. Kyseisestä tilanteesta voidaan määrittää ellipsometrin mittaamat  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot. Mukailtu lähteestä [61, s. 30].

$\Psi$ -arvot ovat

$$-45^\circ < P_2 < 135^\circ, \quad 0^\circ < A_2 < 90^\circ \quad (5.8)$$

$$\Delta_2 = 270^\circ - P_2, \quad \Psi_2 = A_2, \quad (5.9)$$

missä  $P$  on polarisaattorin kulma ja  $A$  on analysaattorin kulma, kun intensiteetin nollakohta saavutetaan. Vastaavasti alueelle 4

$$-135^\circ < P_4 < 45^\circ, \quad -90^\circ < A_4 < 0^\circ \quad (5.10)$$

$$\Delta_4 = 90^\circ - 2P_4, \quad \Psi_4 = -A_4. \quad (5.11)$$

$\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot voidaan määrittää kummalta alueelta tahansa, mutta luotettavin tulos saadaan mittaamalla molemmat alueet ja laskemalla tulosten keskiarvo. [61, s. 26–34]

Null Seeking -menetelmään perustuvien ellipsometrien lisäksi on olemassa fotometrisiä ja spektroskooppisia ellipsometrejä. Fotometrisessä ellipsometrissa polarisaattori ja neljännesaaltolevy on asetettu niin, että heijastumisen jälkeen valo on elliptisesti polarisoitunutta. Valo kulkee jatkuvasti pyörivän analysaattorin läpi, joka tuottaa detektorille sinikäyrän mukaisesti muuttuvan intensiteetin.  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvot voidaan määrittää analysoimalla sinimuotoista intensiteettiä Fourier-menetelmän avulla. Verrattuna Null Seeking -menetelmään fotometrinen ellipsometri on usein nopeampi vaihtoehto. Kuten fotometrisellä ellipsometrilla, myös spektroskooppisella ellipsometrilla analysoidaan valon sinimuotoista intensiteettiä. Lisäksi spektroskooppisella ellipsometrilla voidaan vaihtaa käytettävän valon aallonpituutta, mikä mahdollistaa monipuolisemman mittausdatan keräämisen ja laajemman analysoinnin. [57, s. 323–324]

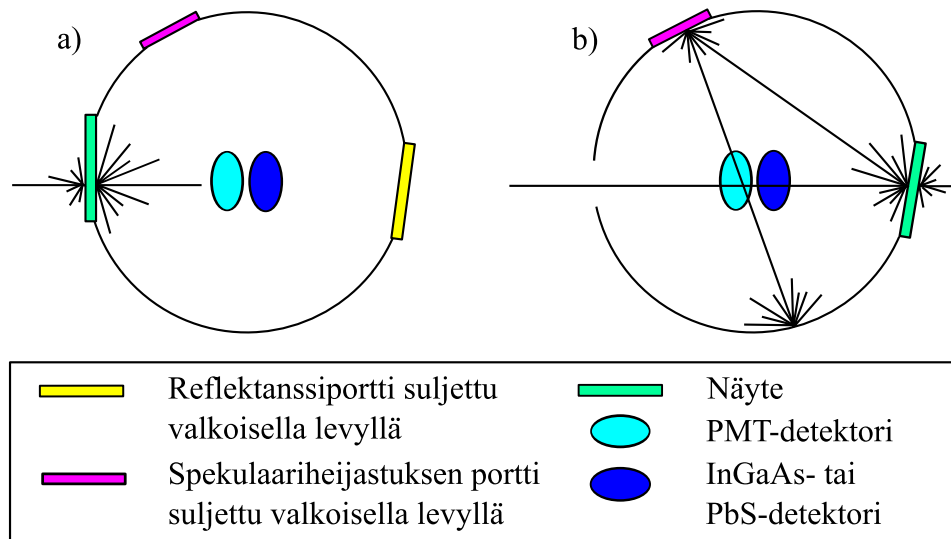
## 6 UV/VIS/NIR-SPEKTROFOTOMETRIA

Valosähkökemiallisen veden hajottamisen kannalta on tärkeää tutkia titaanidioksidin kykyä absorboida auringon valoa eli ultravioletti, näkyvän ja lähi-infrapunavalon aallonpituuksia. Titaanidioksidin absorptanssin, absorbanssin ja energia-aukon tutkimiseen voidaan hyödyntää UV/Vis/NIR-spektrofotometriä, joka tunnetaan myös nimellä UV/Vis/ NIR-spektroskopia. Valon absorptiomittausten perustana on 1852 luotu Bouguer-Lambert-Beerin laki, joka johti kolorimetrian ja fotometrian kehittämisen jälkeen spektrofotometriaan. [62, s. v] Nykyaikaiset UV/Vis/NIR-spektrofotometrit toimivat aallonpituusalueella 175–3300 nm, joten niiden avulla voidaan tutkia myös laajaa aallonpituusaluetta hyödyntäviä sovelluksia [63]. Tyypillisesti valonlähteenä ultraviolettivalolle käytetään deuteriumlamppua ja pidemmille aallonpituuksille volframihalogeenilamppua. Ennen näytteelle osumistaan valosta pilkotaan haluttu aallonpituus peilejä, rakoveyjiä ja monokromaattoreita käyttäen. Monokromaattoreita säätämällä saadaan aallonpituutta muutettua mittauksen aikana, jolloin mittaustuloksena saadaan esimerkiksi näytteen reflektanssi eli heijastuvuus tutkittavalla aallonpituusalueella. [62, s. 12] Spektrofotometreihin on saatavilla myös erilaisia mittauskonfiguraatioita, joiden avulla voidaan kokonaisheijastuksen sijaan mitata erikseen heijastuslakien määräämään suuntaan lähtevän valon intensiteetti eli spekulaarinen heijastus tai materiaalista takaisin siroava useaan eri suuntaan lähtevä valo eli diffuusiheijastus. [64][2, s. 50–52]

Atomikerroskasvatetun titaanidioksidin ominaisuuksia voidaan tutkia spektrofotometrillä mittaamalla näytteen transmittanssi ja reflektanssi, joiden avulla määritetään titaanidioksidin absorptanssi auringon valon aallonpituusalueella. Lisäksi mittaustuloksia analysoimalla voidaan titaanidioksidille määrittää absorbanssi, absorptiokerroin sekä optisen energia-aukon suuruus. [65, s. 111–113][2, s. 49–50] Spektrofotometrin avulla määritettävät optiset ominaisuudet antavat tärkeää tietoa titaanidioksidia hyödyntävien fotoanodien toiminnasta valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa. Esimerkiksi erot ”valkoisen” ja ”mustan” titaanidioksidin optisissa ominaisuuksissa havaitaan selvästi UV/Vis/NIR-spektrofotometrin mitta- ja analyysituloksissa.

## 6.1 Toimintaperiaate

Spektrofotometriassa näytteelle kohdistetaan monokromatisoitua valoa halutuilta aallonpituuksilta. Riippuen mittauskonfiguraatiosta ja näytteen paikasta spektrofotometrissa mitataan joko näytteestä läpimenevän valon intensiteetti eli transmitanssi tai siitä heijastuvan valon osuus eli reflektanssi. Mittaustuloksena saadaan kuvaaja näytteen transmittanssista tai reflektanssista aallonpituuden funktiona. Kuvassa 6.1 on esitetty periaatekuva kokonaistransmittanssin ja -reflektanssin mittaamisesta spektrofotometrin integroivaa palloa käyttäen. Kokonaistransmittanssia mitattaessa tutkittava näyte asetetaan integroivan pallon transmissioportille eli pallon etuseinälle. Lisäksi pallon muut portit suljetaan valkoisilla levyillä, jolloin pallosta ei pääse ulos valoa ja kaikki sinne tuleva valo havaitaan detektoreilla. Valonsäteen osuessa näytteelle osa valosta heijastuu ja osa transmittoituu spekulaaresisti ja diffuusiivisesti. Integroivaan palloon päässyt valo heijastuu pallon seinämistä ja päättyy lopulta detektorille. Vastaavasti kokonaisreflektanssia mitattaessa näyte kiinnitetään integroivan pallon takaseinään ja spekulaaariheijastuksen portti suljetaan, jotta kaikki näytteeltä heijastuva valo havaitaan. Kun valonsäde osuu näytteelle, osa valosta transmittoituu ja osa heijastuu päättyen pallon seinämien kautta detektorille. [66] Vuorovaikuttaessaan materiaalin kanssa UV/Vis/NIR-aallonpituusalueella oleva valo voi heijastua, taittua tai absorboitua materiaaliin esimerkiksi elektroni-



**Kuva 6.1:** Periaatekuvat kokonaistransmittanssin ja -reflektanssin mittaamisesta spektrofotometrin integroivaa palloa käyttäen. Kuvassa a) osa valosta transmittoituu näytteen läpi joko suoraan tai sirotten eri suuntiin. Integroivan pallon kaikki aukot on suljettu, jolloin kaikki näytteen läpi transmittoitunut valo detektoidaan ja saadaan mitattua kokonaistransmittanssi. Vastaavasti kuvassa b) osa valosta heijastuu näytteen pinnalta ja integroiva pallo kerää detektoreille sekä spekulaaari- että diffuusiheijastuksen, jolloin mittaustuloksena saadaan kokonaisreflektanssi. Mukailtu lähteestä [66].

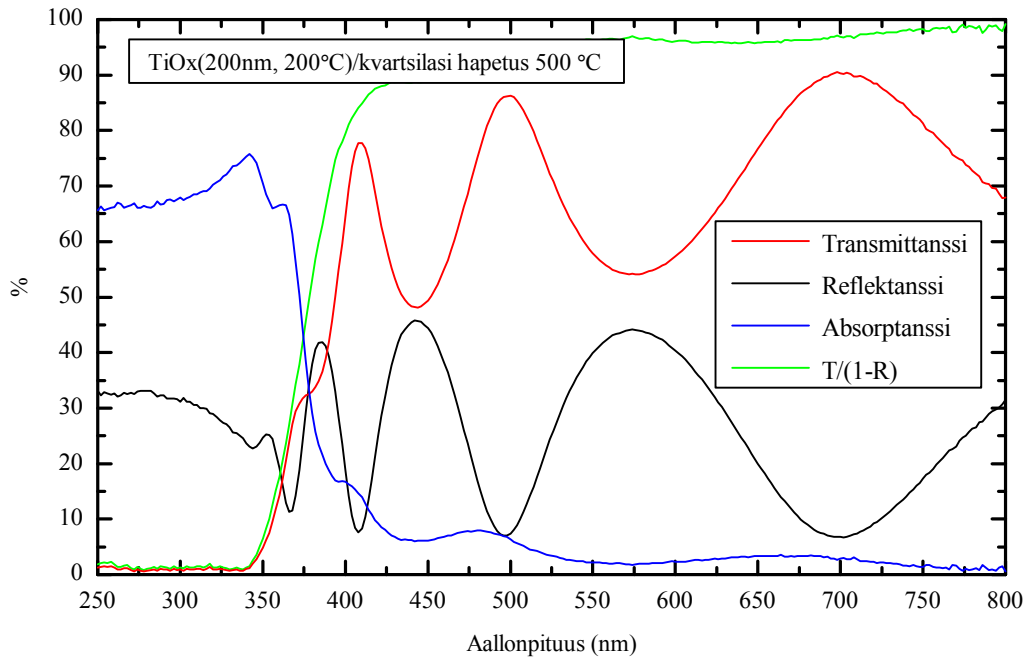
tai fononitilojen virittymisessä. Näytteelle osumisen jälkeen alkuperäinen saapuvan valon intensiteetti voidaan kirjoittaa olevan

$$I_0 = A_{\%} + T + R_s + R_d + S, \quad (6.1)$$

missä  $A_{\%}$  on materiaalin absorptanssi,  $T$  on transmittanssi,  $R_s$  on spekulariheijastus,  $R_d$  on diffuusiheijastus ja  $S$  on transmissiossa eteenpäin siroonnut valo eli diffuusitransmittanssi. Arvot kuvaavat absorboituvien, heijastuvien ja transmittoituvien fotonien määrää suhteessa näytteelle osuviin fotoneihin. Spektrofotometrin integroivalla pallolla voidaan kuvan 6.1 mukaisesti mitata materiaalin kokonaisreflektanssi ja -transmittanssi. Tällöin mittaustulosten ja kaavan 6.1 avulla voidaan määrittää materiaalin absorptanssi mitatulla aallonpituusalueella seuraavasti

$$A_{\%} = I_0 - (T + R_s + R_d + S) = 100\% - T_{\% \text{kok}} - R_{\% \text{kok}}, \quad (6.2)$$

missä  $T_{\% \text{kok}}$  ja  $R_{\% \text{kok}}$  ovat kokonaistransmission ja -reflektanssin osuudet alkuperäisen valon intensiteetistä. [2, s. 50–51] Kuvassa 6.2 on esitetty 500 °C lämpötilassa



**Kuva 6.2:** 500 °C lämpötilassa hapetetun 200 °C kasvatuslämpötilassa kvartsilasin päälle ALD-kasvatetun 200 nm paksun titaanidioksidikalvon spektrofotometrillä mitattu transmittanssi ja reflektanssi sekä näiden ja kaavan 6.2 avulla laskettu absorptanssi aallonpituuden funktiona. Lisäksi kuvassa on esitetty transmittanssin ja reflektanssin avulla laskettu interferenssihäiriöt poistava heijastuskorjattu transmissio  $T/(1 - R)$  [67].

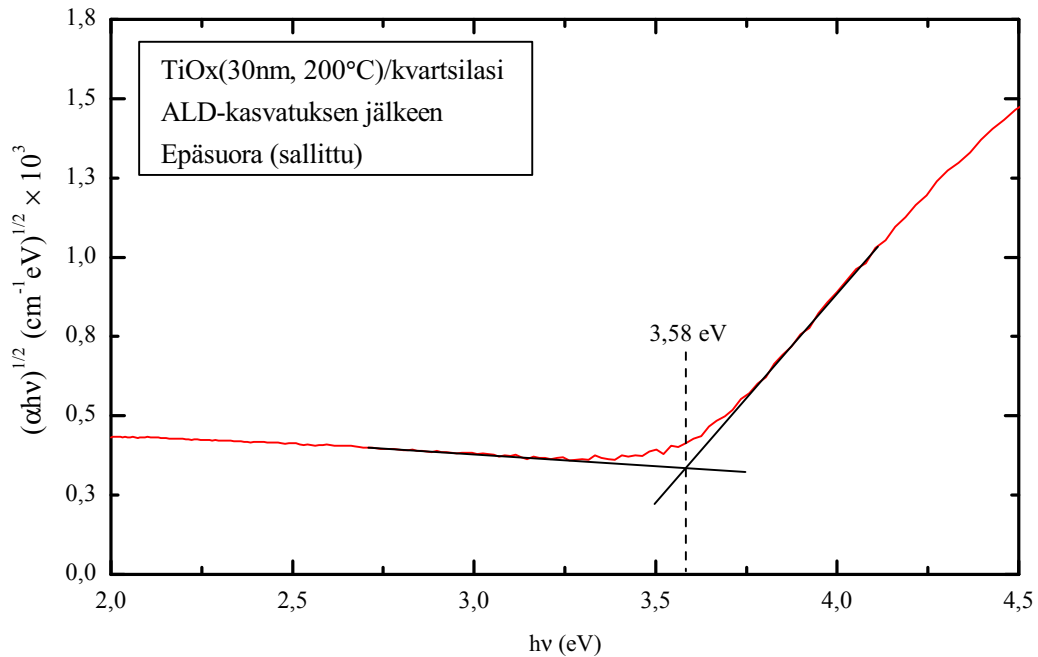
hapetetun 200 °C kasvatuslämpötilassa kvartsilasin päälle ALD-kasvatetun 200 nm paksun titaaniidioksidikalvon spektrofotometrillä mitattu transmittanssi ja reflektanssi sekä näiden ja kaavan 6.2 avulla laskettu absorptanssi. Lisäksi kuvassa on esitetty transmittanssin ja reflektanssin avulla laskettu heijastuskorjattu transmissio  $T/(1 - R)$ , jolla voidaan poistaa interferenssin aiheuttamat häiriöt. Heijastuskorjattua transmissiota voidaan hyödyntää myös absorptanssin ja absorptiovakion laskemiseen. [67] Absorptanssi, jota kutsutaan myös optiseksi tiheydeksi, määritellään

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log_{10}\left(\frac{T}{1 - R}\right), \quad (6.3)$$

missä  $I$  on valon intensiteetti transmission jälkeen [1, s. 54]. Kun absorptanssi,  $A$ , normalisoidaan ohutkalvon paksuudella,  $d$ , saadaan materiaalin absorptiokerroin

$$\alpha = \frac{\ln(10)A}{d}. \quad (6.4)$$

Spektrofotometrin mittausdatan perusteella lasketun absorptiokertoimen avulla voidaan määrittää materiaalin optisen energia-aukon suuruus. [2, s. 49] Määrittämällä



**Kuva 6.3:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömän 30 nm:n titaaniidioksidikalvon epäsuoralle sallitulle energia-aukolle. Tauc-kuvaajaan sovitaan suorat, joiden leikkauspisteestä määritetään energia, jossa materiaali alkaa absorboimaan valoa eli optisen energia-aukon suuruus. Näytteen epäsuoraksi sallituksi energia-aukoksi voidaan määrittää 3,6 eV.



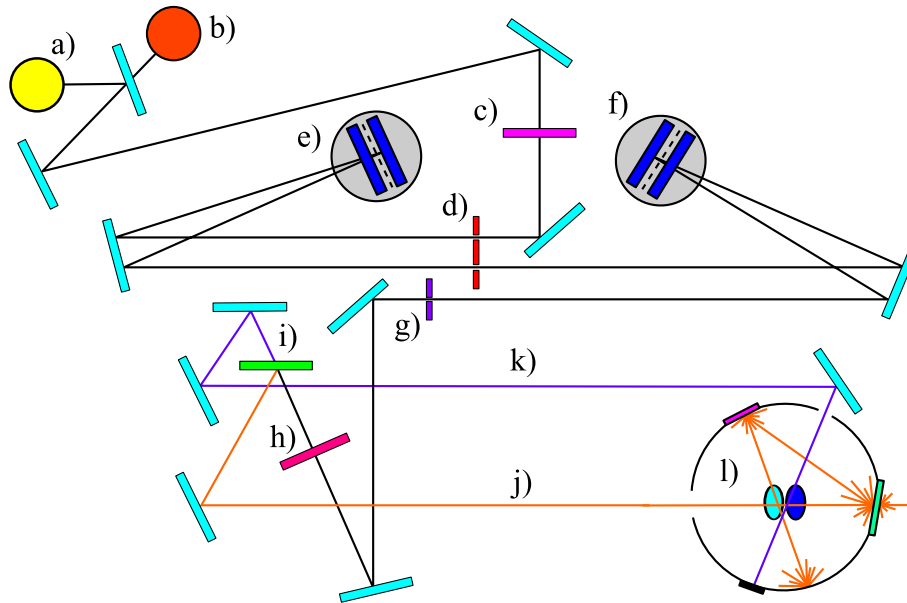
optisen energia-aukon suuruus voidaan ymmärtää paremmin titaanidioksidin ominaisuuksia valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa. Jos materiaalin absorptiokerroin  $\alpha > 10^4 \frac{1}{\text{cm}}$ , pätee suhde

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n, \quad (6.5)$$

missä  $n$  riippuu materiaalin energia-aukon ominaisuuksista. Suoralle sallitulle energia-aukon transitiolle eksponentti  $n$  on  $\frac{1}{2}$ , suoralle kielletylle  $\frac{3}{2}$ , epäsuoralle sallitulle 2 ja epäsuoralle kielletylle 3. Hyödyntämällä kaavaa 6.5 voidaan materiaalin optinen energia-aukko määrittää Tauc-kuvaajien avulla. Kuvassa 6.3 on esitetty Tauc-kuvaaja, joka saadaan piirtämällä  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  fotonin energian  $h\nu$  funktiona. Energia-akselin piste, jossa Tauc-kuvaaja lähtee kasvamaan jyrkästi, approksimoi materiaalin optisen energia-aukon suuruutta. [2, s. 57–60] Kuvan 6.3 Tauc-kuvaajaa analysoimalla voidaan 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömän 30 nm:n titaanidioksidikalvon epäsuoraksi sallituksi energia-aukoksi määrittää 3,6 eV.

## 6.2 Laitteisto

UV/Vis/NIR-spektrofotometrin pääkomponentit ovat valonlähteet, monokromaattorit, fokusoivat linssit, peilit ja rakolevyt, valodetektorit sekä eri mittauskonfiguraatioiden moduulit, kuten integroiva pallo. Kuvassa 6.4 on esitetty periaatekuva spektrofotometrin komponenteista. Ultraviolettivalon lähteenä käytetään tyypillisesti deuteriumlamppua. Näkyvää ja lähi-infrapunavaloa tuotetaan usein volframi-halogeenilampulla. Muita spektrofotometreissa käytettyjä valonlähteitä ovat esimerkiksi ksenon- ja elohopealamput sekä aallonpituudeltaan säädettävät laserit. Valitun valonlähteen valo ohjataan peileillä suodattimen ja rakolevyn läpi ensimmäiselle monokromaattorille. Monokromaattorin avulla valosta valitaan yksi haluttu aallonpituus, jota voidaan muuttaa monokromaattoria säätämällä. Todellisuudessa monokromaattorin jälkeen valonsäteessä saattaa olla vielä ei-toivottuja aallonpituuksia, joita karsitaan pois suodattimien ja rakolevyjen avulla. Ensimmäisen monokromaattorin jälkeen valo kulkee rakolevyn läpi toiselle monokromaattorille, joka vähentää säteessä olevien ei-toivottujen aallonpituuksien osuutta yhä pienemmäksi. [2, s. 56–57][63] Monokromaattoreiden jälkeen valonsäteen koko muutetaan näytteelle sopivaksi CBM-levyn (*CBM, common beam mask*) avulla. Seuraavaksi valo ohjataan peileillä säteenpilkkojalle (*chopper*), joka jakaa säteen puoliksi näytteelle meneväksi ja referenssisäteeksi. Jos tutkittava näyte on kahtaistaittava (*birefringence*), voidaan ennen säteenpilkkojaa käyttää laitteiston aiheuttaman polarisaation korjaavaa depolarisaattoria (*CBD, common beam depolarizer*). Lopuksi valonsäde ohjataan näytteelle, josta heijastunut tai taittunut valo mitataan detektorin avulla. Koko laajan



**Kuva 6.4:** Periaatekuva spektrofotometrin komponenteista. Tyypillisiä valonlähteitä ovat volframihalogeeni a) ja deuteriumlamppu b). Valo ohjataan peileillä suodattimen c) ja rakolevyn d) läpi ensimmäiselle hilamonokromaattorille e), josta valo kulkee uudelleen rakolevyn läpi toiselle hilamonokromaattorille f). Monoromatisoidun yhtä aallonpituutta sisältävän valonsäteen kokoa säädetään CBM-levyllä g). Laitteiston aiheuttama polarisaatio voidaan tarpeen mukaan korjata depolarisaattorilla h). Säteenspilkkoja i) jakaa valonsäteen näytteelle meneväksi j) ja referenssisäteeksi k). Lopuksi valo osuu näytteelle ja heijastunut tai transmittoitunut valo havaitaan detektoreilla. Mittauksessa voidaan käyttää esimerkiksi integroivaa palloa l). Mukailtu lähteestä [66].

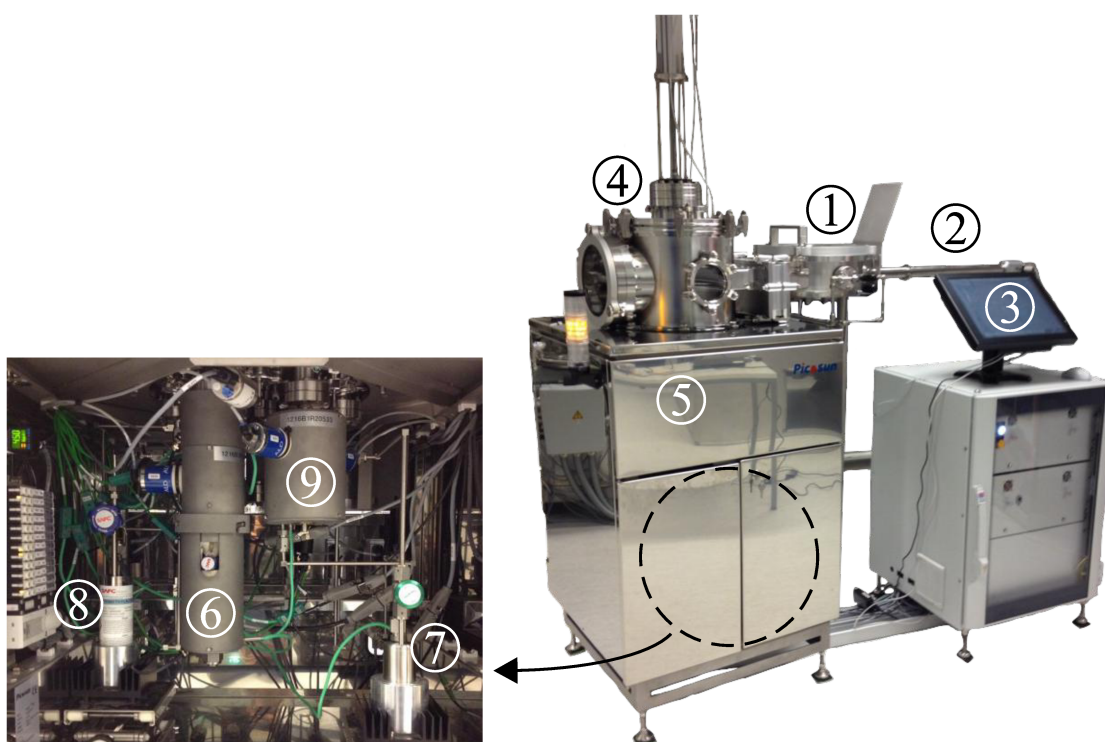
aallonpituusalueen kattamiseksi spektrofotometreissa käytetään usein kahta eri detektoria. Tyypillinen detektoriyhdistelmä on monistinputki (PMT, *photomultiplier tube*), jonka kanssa toimii InGaAs- tai PbS-detektori. [63]

## 7 TUTKIMUSTEN SUORITTAMINEN JA LAITTEISTOT

Työssä tutkitut titaanidioksidiohutkalvot valmistettiin atomikerroskasvatuslaitteistolla, jonka jälkeen titaanidioksidin ominaisuuksia tutkittiin hyödyntämällä röntgen-viritteistä fotoelektronispektroskopiaa, ellipsometriaa ja UV/Vis/NIR-spektrofotometriaa. Laitteistot sijaitsevat Tampereen teknillisen yliopiston foniikan laboratorion tiloissa ja ne esitellään tarkemmin tässä luvussa. Lisäksi työn tutkimuksen tukena hyödynnettiin röntgendiffraktiolla ja Raman-spektroskopiolla sekä PEC-kennon ja aurinkosimulaattorin yhdistelmällä saatuja tuloksia, jotka kertovat titaanidioksidin kiderakenteesta sekä titaanidioksidifotoanodin suorituskyvystä valosähkökemiallisessa kennossa. XRD-mittaukset suoritti Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laboratorion professori Essi Sarlin. Luvun lopussa esitellään tutkitut näytteet sekä niille tehty käsittelyt ja mittaukset.

### 7.1 Atomikerroskasvatuslaitteisto

Tutkitut titaanidioksidiohutkalvot kasvatettiin kuvan 7.1 PICOSUN R-200 Advanced -atomikerroskasvatuslaitteistolla. Pääasiassa ALD-laitteiston toimintaa ohjataan tietokoneyksiköllä, jolla voidaan hallita esimerkiksi lämmitysvastuksia, venttiilejä, kantokaasuvirtauksia sekä kasvatusreseptejä. Perustilassa laitteiston lataus- ja kasvatuskammioita pumpataan EBARA ESA70W-D -vierintä- eli Rootsin pumpulla ja reaktiokammiossa sekä prekursorilinjoissa pidetään yllä jatkuvaa typpi- tai argonvirtausta. ALD-kasvatuksen aikana reaktiokammion paine on 1–10 hPa [68]. Tyhjiö sekä typpi- tai argonhuuhtelu varmistavat, että käytetyt prekursorit pääsevät reagoimaan hallitusti vain keskenään sekä substraatin pinnan kanssa. Lisäksi tyhjiöolosuhteet pienentävät mahdollisten epäpuhtauksien määrää kasvatetussa ohutkalvossa. Substraattien lataamista varten latauskammio eristetään venttiilien avulla kasvatuskammioista ja paineistetaan tyypellä ilmakehän paineeseen. Näytteet asetellaan latauskammiossa olevalle kasvatuslevylle, joka voi olla malliltaan tasapintainen tai ritiläpohjainen. Erityisesti ritilälevyä käytetään, jos ohutkalvo halutaan kasvattaa substraatin molemmille puolille. Näytteiden latauksen jälkeen latauskammio pumpataan takaisin tyhjiöolosuhteisiin. Ennen näytteiden siirtämistä kasvatuskammioon



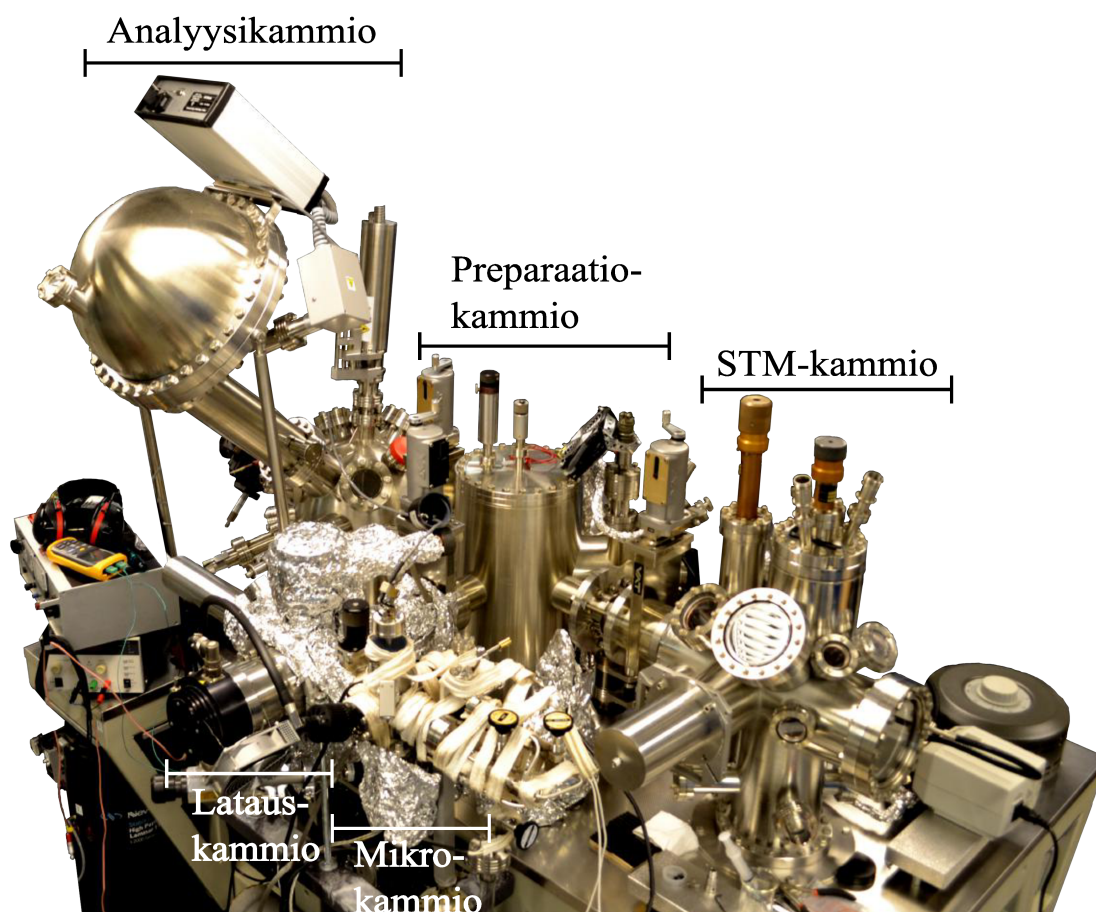
**Kuva 7.1:** PICOSUN R-200 Advanced -atomikerroskasvatuslaitteisto. Kuvaan on merkitty laitteiston latauskammio 1), siirtovarsi 2), tietokoneyksikkö laitteiston ohjaukseen 3), välitila ja näytteensiirtohissi 4), kasvatuskammio 5), TDMAT-prekursori Picohot 200 -systeemissä 6), deionisoitu vesi 7) ja TMA-prekursori 8) Picosolution 100 -systeemeissä sekä valmius kiinteälle prekursorille Picosolid Booster -systeemissä 9).

prekursorilinjat huuhdellaan kantokaasuna toimivan typen tai argonin avulla. Huuhdeltu poistaa linjoissa olevat mahdolliset epäpuhtaudet, mikä pienentää riskiä, että prekursorit reagoisivat ei-toivottujen yhdisteiden kanssa. Latauskammioista näytteet siirretään siirtovarren ja hissien avulla välitilan kautta kasvatus- eli reaktiokammioon, joka on välitilan pohjalla oleva pienempi tila. Kasvatuskammion ympärillä on lämpövastus, jonka avulla kammio ja substraatti lämmitetään radiatiivisesti haluttuun kasvatuslämpötilaan. Kasvatuksessa käytetyt prekursorit pulssitetaan paineilmalla toimivilla pulssitusventtiileillä kaasulinjoja pitkin kantokaasun mukana kasvatuskammioon. Jotta saavutetaan sopiva yhteen pulssiin vaadittava prekursorin höyrönpaine, vaatii osa kemiallisista yhdisteistä esimerkiksi viilennystä, lämmitystä tai kantokaasun virtausta pullon läpi. Erityyppisiä prekursoriyhdisteitä varten laitteistossa on kolme erilaista systeemiä. Esimerkiksi deionisoidun veden kanssa käytettävässä Picosolution 100 -systeemissä prekursoripullo jäähdytetään Peltier-elementillä sopivaan lämpötilaan. Lämmitystä vaativien prekursorien, kuten TDMAT, kanssa käytetään Picohot 200 -systeemiä, joka mahdollistaa myös prekursoripullon ja -linjan boostauksen eli paineistuksen kantokaasun avulla. Boostauksella voidaan kasvattaa

pulssissa olevan prekursorin määrää. Picosolid Booster -systeemi on suunniteltu kiinteille prekursoreille. Sopivan prekursoripulssin aikaansaamiseksi kiinteitä yhdisteitä lämmitetään sekä kantokaasuvirtaus ohjataan kasvatuksen aikana pullon läpi. [69] Työn näytteiden valmistukseen käytetyssä ALD-laitteistossa on kolme prekursoria: TDMAT (tetradimetyyliaminotitaani), TMA (trimetyyli-alumiini) ja deionisoitu vesi. Kyseiset prekursorit mahdollistavat titaanidioksidi- ja alumiinioksidiohukalvojen kasvatuksen. Lisäksi laitteistossa on valmius kiinteälle prekursorille.

## 7.2 Multilab-laitteisto

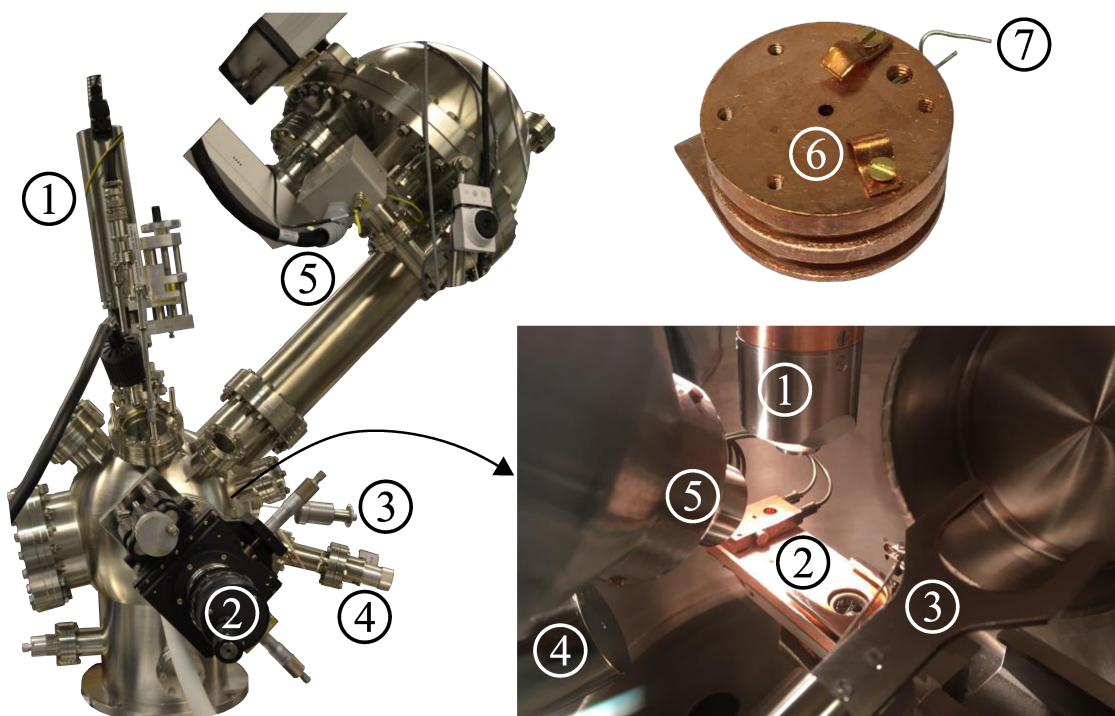
Titaanidioksidiohukalvojen pinnan alkuaineiden sekä kemiallisten tilojen konsentraatioiden määrittämiseen tehdyt mittaukset suoritettiin kuvan 7.2 Multilab-laitteistolla. Multilab-laitteisto koostuu viidestä tyhjiökammioista, jotka ovat eristettyinä toisistaan porttiventtiileillä. Tutkittavien näytteiden lataus suoritetaan mikrokammion kautta. Ennen mikrokammion avaamista, eristetään se muista kammioista



*Kuva 7.2: Yleiskuva Multilab-laitteistosta, joka koostuu kuvaan merkityistä viidestä eri käyttötarkoitukseen suunnitellusta tyhjiökammioista.*



ja paineistetaan tyypellä normaaliin ilmanpaineeseen. Kun näyte on ladattu sisälle, pumpataan kammioon jälleen tyhjiö. Mikrokammion pieni tilavuus mahdollistaa sen nopean tyhjiöön pumppauksen ja vähentää muihin kammioihin kulkeutuvien ilman epäpuhtauksien ja vesihöyryn määrää. Lisäksi mikrokammiossa näyte voidaan halutessa altistaa vesihöyrylle tai hapelle sekä suorittaa lämpökäsittelyitä. Mikrokammiota pumpataan pienellä turbomolekyylipumpulla sekä spiraali- eli scroll-pumpulla, jolloin paine on tyypillisesti  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Pa ( $10^{-8}$ – $10^{-9}$  mbar). Seuraavaksi näyte siirretään latauskammioon (*FEAL*, *fast entry air lock*), jossa näytteitä voidaan säilyttää tyhjiöolosuhteissa painealueella  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Pa ( $10^{-9}$ – $10^{-10}$  mbar). Latauskammiosta tutkittava näyte siirretään preparaatiokammioon, joka on suunniteltu näytteen säilytykseen sekä esikäsittelyyn ennen mittausta. Esikäsittelynä näytettä voidaan sputteroida eli poistaa näytteen pinnalta muutamia atomikerroksia pommittamalla näytettä argonioneilla. Sputterointiin voidaan käyttää joko pientä aluetta rasteroivaa tai laajalle alueelle osuvaa staattista sputterointitykkiä. Useita kertoja vuoron perään tehtyä sputteroinnin ja XPS-mittauksen sykliä kutsutaan syvyysprofiloinniksi. Sekä lataus- että preparaatiokammiota pumpataan turbomolekyylipumpun ja Rootsin pumpun yhdistelmällä. Preparaatiokammiossa paine

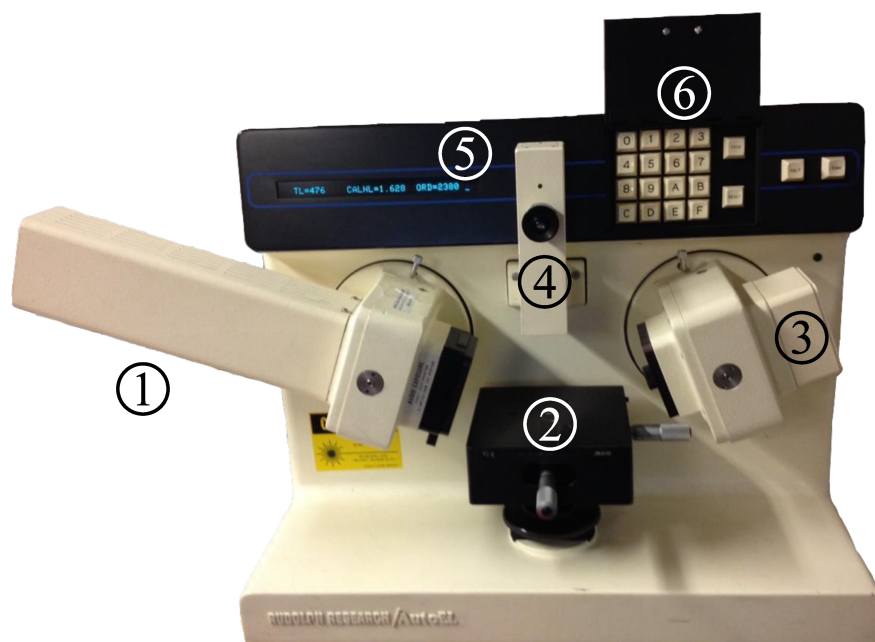


**Kuva 7.3:** Multilab-laitteiston analyysikammion ulkopuoli ja sisäosa sekä laitteistossa käytettävä näytteenpidin. Kuvaan on merkitty röntgenputki 1), manipulaattori 2), näytteen siirtovarsi 3), elektronivuototykki 4) ja analysaattorina toimivan ARGUS-spektrometrin linssisysteemi, puolipalloanalysaattori ja monikanavadetektor 5). Lisäksi kuvassa on näytteenpidin 6), johon on kiinnitetty maadoituslangat 7).

on luokkaa  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  Pa ( $10^{-10}$ – $10^{-11}$  mbar). Preparaatiokammioista näyte voidaan ohjata näytekarusellin avulla joko analyysi- tai STM-kammioon. STM-kammiossa tutkitaan näytteen pinta-atomien järjestymistä ja pinnan rakennetta pyyhkäisytunnelointimikroskoopin avulla. STM-kammion tarkempi kuvaus löytyy lähteestä [70]. XPS-mittaukset suoritetaan Multilab-laitteiston analyysikammiossa. Analyysikammiossa näyte asetetaan manipulaattoriin, jonka avulla näyte kuljetetaan röntgenputken ja analysaattorin eteen mittauksen ajaksi. Lisäksi manipulaattorilla voidaan säätää näytteen mittauskulmaa ja -paikkaa. Laitteiston monokromatisoimaton röntgenlähde sisältää alumiini- ja magnesiumanodivaihtoehtoja. Mittauksen aikana ilmenee myös ei-toivotusta anodista aiheutuvia crosstalk-häiriöpiikkejä (*CT*). Lisäksi mittausta varten valitaan sopiva apertuuri kuudesta erikokoisesta vaihtoehtosta sekä suurennus (*magnification*) kolmesta eri vaihtoehtosta. Analysaattorina toimii ARGUS-spektrometri (Omicron NanoTechnology GmbH), joka on varustettu myös kuvantavan XPS:n ominaisuuksilla epähomogeenisten näytteiden tutkimista varten [71]. Analyysikammion manipulaattori, röntgenlähde ja analysaattori näkyvät kuvassa 7.3. Lisäksi kuvassa on Multilab-laitteistossa käytettävä näytteenpidin ja sen käsittelyyn tarkoitettu näytteesiirtovarsi (*wobble stick*) sekä elektronivuototykki (*flood gun*), jota voidaan käyttää eristävien näytteiden varautumisen poistamiseen. Näytteenpitimeen kiinnitettyjä maadoituslankoja pitkin näytteelle kulkeutuu elektroneja, jotka korvaavat mittauksen aikana näytteeltä irronneet elektronit ja estävät näytteen varautumisen. Lisäksi maadoituslangat yhdistävät näytteen ja spektrometrin Fermi-tasot toisiinsa, mikä mahdollistaa spektrometrin kalibroinnin ja spektrometrin työfunktion käyttämisen. [72] Analyysikammiota pumpataan ionipumpun ja titaanisublimaatiopumpun yhdistelmällä sekä lisäksi tarpeen vaatiessa pumppauksessa voidaan hyödyntää preparaatiokammion turbomolekyyli-pumppua. Monen eri vaiheen pumppauksella analyysikammiossa saavutetaan paineeltaan  $10^{-9}$  Pa ( $10^{-11}$  mbar) ultratyhjiöolosuhteet (*UHV*, *ultra-high vacuum*).

### 7.3 Ellipsometri

ALD-kasvatettujen titaanidioksidiohukkalvojen kerrospaksuudet ja taitekertoimet mitattiin kuvan 7.4 Null Seeking -menetelmään perustavalla Rudolph AutoEL III -ellipsometrillä, jonka valonlähteenä käytetään aallonpituudeltaan 632,8 nm ja maksimiteholtaan 1 mW helium-neon-laseria. Lasersäteen tulokulma näytteelle eli PHI-arvo on  $70^\circ \pm 0,02^\circ$ . Mittausta varten näyte asetetaan tasolle, jota voidaan kallistaa eri kulmiin sekä liikuttaa x-, y-, ja z-suuntiin. Tasoa säätämällä näyte kohdistetaan siten, että näytteeltä heijastunut lasersäde osuu analysaattorille menevään aukkoon. Näytteen oikea kallistuskulma tarkistetaan näytetason yläpuolella olevalla



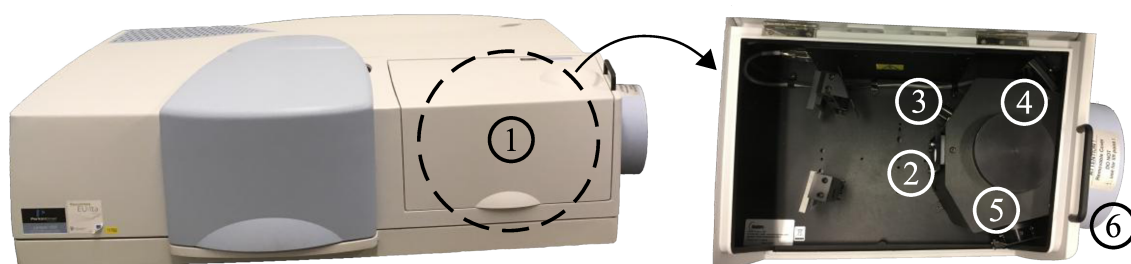
**Kuva 7.4:** Rudolph AutoEL III -ellipsometri. Kuvaan on merkitty helium-neon-laserin, pyörivän polarisaattorin ja neljännesaaltolevyn sisältävä putki 1), säädettävä näytetaso 2), pyörivän analysaattorin, valonvahvistimen ja detektorin sisältävä putki 3), autokollimaattorin ja mikroskoopin yhdistelmä 4), digitaalinen näyttö 5) ja näppäimistö mittausohjelmiston käyttämiseen 6).

9-kertaisesti suurentavalla autokollimaattorin ja mikroskoopin yhdistelmällä. Lisäksi eri alueita sisältävistä kuvioidusta näytteistä voidaan mikroskoopin avulla löytää haluttu mittauspaikka. Ennen varsinaisen näytteen mittausa ellipsometri alustetaan referenssinäytettä käyttäen. Ellipsometrissa on valittavana erilaisia mittausohjelmia, jotka vaativat eri alkuparametreja ja tuottavat eri tuloksia. Tässä työssä käytetty mittausohjelma vaatii alkuparametreikseen ellipsometrin PHI-arvon, substraatin taitekertoimen ja vaimenemisvakion sekä mitattavan ohutkalvon taitekertoimen alkuarvauksen. Ohjelma määrittää ohutkalvon paksuuden ja taitekertoimen kahden alueen mittauksella kappaleissa 5.1 ja 5.2 esitetyllä tavalla. Valmistaja, Rudolph Research, on ilmoittanut ellipsometrin polarisaattorin ja analysaattorin kulmien nostovaratarckkuudeksi  $0,05^\circ$  sekä  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvojen tarkkuuksiksi  $0,1^\circ$  ja  $0,05^\circ$ . Ellipsometrin antaman ohutkalvon kerrospaksuuden ja taitekertoimen tarkkuuteen vaikuttavat  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvojen tarkkuuksien lisäksi mitattava ohutkalvo, substraatti sekä ellipsometrin oletama ohutkalvomalli. Püsubstraatin päällä olevalle piiksidille tyypilliset tarkkuudet ovat 3–10 Å kerrospaksuudelle ja 0,01 taitekertoimelle. [73]



## 7.4 UV/Vis/NIR-spektrofotometri

Titaanidioksidiohukkalvojen kokonaistransmittanssi ja -reflektanssi mitattiin kuvan 7.5 PerkinElmer LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR-spektrofotometrilla. Valonlähteenä toimivilla deuterium- ja volframihalogeenilampuilla mittauksia voidaan suorittaa laajalla aallonpituusalueella (175–3300 nm). Spektrofotometri on varustettu kahdella hilamonokromaattorilla, joiden avulla näytteelle saadaan mahdollisimman hyvin ei-toivotuista aallonpituuksista karsittu valonsäde. Erilaisia heijastus- ja transmissiomittauksia varten spektrofotometriin valitaan sopiva mittausmoduuli: integroiva pallo, transmissiomoduuli tai heijastus- eli URA-moduuli (*URA, universal reflectance accessory*). Tässä työssä käytetyn integroivan pallon avulla voidaan mitata joko näytteen kokonais- tai diffuusiheijastus sekä vastaavasti transmittanssi. Sen sijaan transmissiomoduulia käytetään esimerkiksi eri suunnissa polarisoituneen valon spekulaarisen transmission määrittämiseen ja URA-moduulilla voidaan mitata eri tulokulmissa näytteelle saapuvan valon spekulariheijastus. [63] Spektrofotometriamittausta ohjataan tietokoneohjelmistolla, jolla valitaan esimerkiksi haluttu aallonpituusalue, mittauspisteiden tiheys, datan keräysaika ja valonsäteen koko. Ennen varsinaista näytteen mittauksen suorittamista mitataan taustakorjaus (*baseline correction*). Taustankorjauksen määrittämisen jälkeen näyte asetetaan integroivan pallon etuosaan kokonaistransmission mittausta varten tai pallon takaseinustalle kokonaisreflektanssimittauksessa. Molemmissa mittauksissa integroivan pallon spekulariheijastuksen portti pidetään valkoisen levyn avulla suljettuna, jolloin pallo kerää kaiken transmittoituneen tai heijastuneen valon. Spektrofotometri on varustettu kolmella detektorilla. Monistinputkella voidaan havaita koko ultraviolett- ja näkyvän valon aallonpituudet. Peltier-elementillä jäähdytetty InGaAs-detektori mahdollistaa joko kapean (860–1800 nm) tai leveän (860–2500 nm) aallonpituusalueen mittauksen. Li-



**Kuva 7.5:** PerkinElmer LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR-spektrofotometri integroivalla pallolla varustettuna. Kuvaan on merkitty integroivan pallon sisältävä mittausmoduuli 1), näytteen paikka transmittanssimittauksessa eli transmittanssiportti, 2), valkoisella levyllä suljettu spekulariheijastuksen portti 3), aukko referenssisäiteelle 4), referenssiportti 5) ja kuvulla suojattu reflektanssiportti eli näytteen paikka reflektanssimittauksessa 6).

säksi lähi-infrapunasäteilyn aluetta voidaan laajentaa 3300 nm:iin Peltier-elementillä jäähdytetyn PbS-detektorin avulla. Kolmen detektorin avulla saavutetaan korkea detektioherkkyys sekä -resoluutio koko mitattavalla aallonpituusalueella (175–3300 nm). Valmistaja on ilmoittanut ultraviolett- ja näkyvän valon mittauksen resoluutioksi 0,05 nm ja 0,20 nm lähi-infrapunasäteilylle. Fotometriseksi alueeksi sekä UV/Vis- että NIR-aallonpituusalueille laitteistolle on ilmoitettu 8 Å ja tarkkuudeksi 2 Å -filtterille (NIST 1930D Filters 2 Å)  $\pm 0,0030$  Å. [74]

## 7.5 Tutkitut näytteet ja käsittelyt

Työssä tutkitut titaanidioksidiohutkalvot kasvatettiin atomikerroskasvatuksella 200 °C kasvatuslämpötilassa käyttäen H<sub>2</sub>O- ja TDMAT-prekursoreita. Erilaisia mittaamenetelmiä varten titaanidioksidia kasvatettiin kahdessa eri kasvatuksessa 30 nm:n ja 200 nm:n ohutkalvot. Substraatteina kasvatuksissa käytettiin puolijohdeominaisuuksiltaan n-tyypin fosforidoupattua piitä (n-Si(100)(P)) ja kvartsilasia. Ennen atomikerroskasvatusta pii- ja kvartsilasisubstraatit puhdistettiin etanolia käyttäen ultraäänipesussa pinnalla olevien epäpuhtauksien poistamiseksi. Puhdistuskäsittelyn jälkeen näytteet ladattiin ALD-laitteistoon. Kvartsilasisubstraattien alle asetettiin mikroskooppilevy, jotta prekursorikaasut eivät pääsisi lasin alle ja titaanidioksidiohutkalvo kasvaisi vain substraatin toiselle puolelle. Koska kasvatuksessa käytettiin

**Taulukko 7.1** Titaanidioksidin atomikerroskasvatuksessa käytetyt kasvatusparametrit. ALD-syklien määrät olivat 804 sykliä 30 nm:n ja 5600 sykliä 200 nm:n titaanidioksidiohutkalvoille

TDMAT-linjan lämpötila	85 °C
TDMAT-pullon lämpötila	76 °C
TDMAT-pulssin pituus	1,6 s
TDMAT-pulssin huuhtelun pituus	6,0 s
H <sub>2</sub> O-pullon lämpötila	18 °C
H <sub>2</sub> O-pulssin pituus	0,1 s
H <sub>2</sub> O-pulssin huuhtelun pituus	6,0 s
Ar-virtaus kammioon	300 sccm
Prekursorilinjojen virtaukset	100 sccm
TDMAT-pulssitusventtiilin aukioloaika ennen boostausta	0,5 s
TDMAT-pullon boostauksen pituus	1,2 s
TDMAT-pullon boostauksen virtaus	600 sccm

TDMAT-prekursoria, valittiin kantokaasuksi puhtaudeltaan 99,9999 %:sta (6.0) argonkaasua. Substraattien annettiin olla reaktiokammiossa puolen tunnin ajan ennen ALD-kasvatuksen aloittamista, jotta niiden lämpötila ehtisi tasaantua kasvatuksessa käytettyyn 200 °C:seen. Atomikeroskasvatus suoritettiin valitun kasvatusreseptin mukaisesti, jonka tärkeimmät parametrit on koottu taulukoon 7.1. Kasvatuksen ALD-syklien määrät olivat 804 sykliä 30 nm:n ja 5600 sykliä 200 nm:n titaanidioksidiohutkalvoille.

ALD-kasvatusten jälkeen molemmille substraateille kasvatetuista titaanidioksidinäytteistä yhdet valittiin suoraan kasvatusten jälkeen mitattaviksi ja toiset ennen mittauksia hapettavissa olosuhteissa putkiuunissa lämmitettäväksi. Sekä piin että kvartsilasin päälle kasvatettuja titaanidioksidinäytteitä sekä puhdasta kvartsilasia lämmitettiin huoneilmalle altistettuna putkiuunissa 500 °C:ssa 45 minuuttia. Käsitelyssä ei käytetty lämmitysramppia, vaan näytteet asetettiin suoraan tavoitelämpötilassa olleeseen putkiuuniin. Ennen ajanoton aloittamista näytteiden lämpötilan annettiin tasoittua 2 minuutin ajan. Lämmityssajan päätyttyä näytteet otettiin huoneilmaan jäähtymään. Kuvassa 7.6 on näytteiden lämmitykseen käytetty putkiuuni ja kvartsilasisubstraatille kasvatetut titaanidioksidinäytteet kasvatuksen jälkeen ja 500 °C:ssa hapettavissa olosuhteissa tehdyn lämmityksen jälkeen. Putkiuunituksen jälkeen piisubstraattien päälle kasvatettujen titaanidioksidiohutkalvojen kerrospaksuudet ja taitekertoimet mitattiin ellipsometrillä. Ellipsometrin mittaussparametreiksi asetettiin laserin tulokulma näytteelle  $\text{PHI} = 70$ , piisubstraatin taitekerroin  $\text{NS} = 3,863$  ja vaimennuskerroin  $\text{KS} = 0,162$  sekä titaanidioksidikalvon arvioitu taitekerroin  $\text{NL} = 2,3$ . Valittu mittaushjelma käytti laskennassa kappaleessa 5.2 esitettyjä kahta  $\Delta$ - ja  $\Psi$ -arvojen määrittäsaluetta. Mittaukset suoritettiin näytteiltä kolmesta eri paikasta ja saaduista tuloksista laskettiin keskiarvo.



**Kuva 7.6:** Atomikeroskasvatuksessa 200 °C:ssa kvartsilasisubstraatin päälle kasvatettu 200 nm:n näkyvää valoa absorboiva "musta" titaanidioksidikalvo muuttui 500 °C:ssa hapettavissa olosuhteissa tehdyn lämmityksen jälkeen vähemmän absorboivaksi "valkoiseksi" titaanidioksidiksi.

Piisubstraattien päälle kasvatettujen 30 nm:n titaanidioksidiohukalvojen pinnan alkuaineiden ja kemiallisten tilojen suhteelliset osuudet määritettiin röntgenvirittaisellä fotoelektronispektroskopiolla. Virittävänä säteilynä mittauksessa käytettiin alumiinin  $K\alpha$ -röntgensäteilyä ja mittauskulmana  $0^\circ$  emissiokulmaa analysaattoriin nähden. Apertuuriksi ja suurennukseksi valittiin A4/High-asetus, jolla mittausalueeksi muodostui 1,93 mm halkaisijaltaan oleva ympyrä. Kaikki XPS-spektrit mitattiin vakioläpäisyenergia- eli CAE-moodissa. Laajan energia-alueen yleispektreisä läpäisyenergiana käytettiin 50 eV:a ja energia-askeleen pituutena 0,5 eV:a. Vastaavasti tarkkuuspektrien läpäisyenergia ja energia-askel olivat 10 eV ja 0,1 eV korkeamman resoluution saavuttamiseksi. Mitatut XPS-spektrit analysoitiin CasaXPS-ohjelmalla. Spektrit kalibroitiin niin, että titaanidioksidissa olevan  $Ti^{4+}$ -hapetusasteen  $2p_{3/2}$ -transition on energialtaan 458,8 eV [75]. Näytteiltä havaitut alkuaineet olivat titaani, happi, hiili ja typpi, joiden suhteellisten osuuksien määrittämiseksi spektreihin sovitettiin komponentit. Titaanin spektreihin komponentiksi valittiin muodoltaan 50 % Gaussin ja 50 % Lorentzin jakaumien muotoinen sovite. Vastaa- vasti hapen, hiilen ja typen komponenteissa jakaumien suhteet olivat 30:70, 70:30 ja 70:30. Suhteellisina sensitiivisyyskertoimina (*RSF*, *relative sensitivity factor*) käytettiin Scofieldin taulukkoarvoja, jotka ovat titaanin  $2p_{3/2}$ -, hapen 1s-, hiilen 1s- ja typen 1s-transitioille 5,22, 2,93, 1,00 ja 1,80 [76].

UV/Vis/NIR-spektrofotometrin integroivalla pallolla mitattiin kvartsilasisubstraa- teille kasvatettujen 30 nm:n titaanidioksidikalvojen sekä puhtaan kvartsilasin koko- nastransmittanssi ja -reflektanssi. Mittauksen aallonpituusalueeksi valittiin 250 – 800 nm, joka kattaa merkittävän osan auringonvalon aallonpituuksista. Dataa ke- rättiin 2 nm:n välein. Mittausten jälkeen näytteiden absorbanssit laskettiin kaavan 6.3 avulla. Absorbanssituloksista laskettiin titaanidioksidin absorptiokerroin, jonka avulla piirrettiin Tauc-kuvaajat ja määritettiin titaanidioksidin energia-aukon suu- ruus.

Esitelyjen mittausten lisäksi työn tukena hyödynnettiin myös muilla tutkimusmene- telmillä saatuja tuloksia. Piisubstraattien päälle kasvatettujen 30 nm:n titaanidiok- sidikalvojen valosähkökemiallista suorituskkyä tutkittiin valosähkökemiallisenken- non ja aurinkosimulaattorin avulla, joilla mitattiin titaanidioksidia hyödyntävien fotoanodien virrantiheyttä, stabiiliutta ja tehokkuutta. Lisäksi titaanidioksidin ki- derakenteen selvittämiseksi paksumpia 200 nm:n titaanidioksidikalvoja tutkittiin röntgendifraktiolla ja Raman-spektroskopiolla. XRD-mittaukset suoritti professori Essi Sarlin Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laboratoriosta.

## 8 MITTAUSTULOSTEN ANALYSOINTI

Atomikerroskasvatuksella kasvatettua ja ALD-kasvatuksen jälkeen 500 °C:ssa hapetavissa olosuhteissa lämmitettyä titaanidioksidia tutkittiin XPS-laitteistolla, ellipsometrillä ja UV/Vis/NIR-spektrofotometrillä, joilla saatiin tietoa jälkilämmityksen vaikutuksista sekä titaanidioksidikalvon ominaisuuksista valosähkökemiallisen veden hajottamisen kannalta. Tutkimuksen tukena käytettiin PEC-kennon ja aurinkosimulaattorin avulla saatuja tuloksia piin päälle kasvatetun titaanidioksidifotoanodin suorituskyvystä valosähkökemiallisessa kennossa sekä röntgendiffraktiolla ja Raman-spektroskopiolla mitattua dataa titaanidioksidin kiderakenteesta. Tulosten perusteella pohdittiin jälkilämmityksen vaikutuksia titaanidioksidikalvoon ja muuttuvien ominaisuuksien korrelaatiota titaanidioksidia hyödyntävän fotoanodin toimintaan valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa.

### 8.1 Alkuaineiden ja kemiallisten tilojen suhteelliset osuudet

Piin päälle kasvatettujen 30 nm:n titaanidioksidiohukalvojen pinnan alkuaineiden ja kemiallisten tilojen suhteelliset osuudet määritettiin röntgenviritteisen fotoelektronispektroskopian avulla. Mitattuja XPS-spektrejä ja niihin sovitettuja komponentteja on esitetty liitteessä A. Taulukossa 8.1 on esitetty titaanin, hapen, hiilen ja typen spektreihin sovitettujen kemiallisten tilojen komponenttien suhteelliset osuudet ja sidosenergiat. Titaanin 2p<sub>3/2</sub>-piikkiin sovitettiin kolme komponenttia hapetusasteille ja sidosenergioille Ti<sup>4+</sup> (458,8 eV), Ti<sup>3+</sup> (457,0 eV) ja Ti<sup>2+</sup> (455,8 eV). Sidosenegiat vastaavat hyvin kirjallisuudessa esitettyjä arvoja [75, 77]. Lisäksi spektriin sovitettiin titaanin 2p<sub>3/2</sub>-piikin *shake-up*-satelliitti (471,6/472,0 eV) [78]. Hapen 1s-piikissä havaittiin hapen ja titaanin väliset O–Ti-sidokset (530,3/530,1 eV) sekä hapen sidokset hiilen ja vedyn kanssa sidosenergioilla 531,3–532,5 eV [79, 80]. Atomikerroskasvatuksen jälkeen mitatusta näytteestä löydettiin typpeä, joka on todennäköisesti peräisin ALD-kasvatuksessa käytetystä TDMAT-prekursorista. Typen 1s-piikkiin sovitettiin kaksi komponenttia. Matalamman sidosenegian komponentti, N<sub>int</sub> (400,2 eV), voi olla seurausta titaanidioksidin rakenteeseen sitoutuneista typpiatomeista [81], raerajoissa olevista typpimolekyyleistä [82] tai mahdollisista N–C–H-yhdisteistä [83]. Suuremmalla sidosenegialla oleva komponentti, N<sub>chem/ads</sub> (401,9

**Taulukko 8.1** Röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopiolla mitattuihin titaanin, hapen, typen ja hiilen spektreihin sovitettujen kemiallisten tilojen komponenttien suhteelliset osuudet atomiprosentteina atomikerrokskasvatuksen jälkeen käsittelemättömältä ja 500 °C:ssa hapetetulta titaanidioksidikalvolta. Sovitekomponenttien sidosenergiat elektroni-voltteina on esitetty suluissa.

Mitattu näyte	Kemiallisten tilojen suhteelliset osuudet (atomi-%)											
	Komponentin sidosenergia suluissa (eV)											
	Ti <sup>4+</sup>	Titaani 2p <sub>3/2</sub> Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	Ti <sub>sat</sub>	O <sup>2-</sup>	Happi 1s O–C/H	O–C/H	Typpi 1s N <sub>int</sub>	N <sub>chem</sub>	C–C/H	Hiili 1s C–O	(O–)C=O
ALD:n jälkeen	23,02 [458,8]	1,83 [457,0]	0,10 [455,8]	2,88 [471,6]	53,99 [530,3]	2,93 [531,5]	2,19 [532,5]	0,13 [400,2]	0,12 [401,9]	9,70 [284,9]	1,75 [286,6]	1,36 [288,9]
Hapetus 500 °C	24,93 [458,8]	0,78 [457,0]	0,03 [455,8]	3,69 [472,0]	59,65 [530,1]	2,26 [531,3]	2,03 [532,2]	–	–	3,64 [284,9]	1,47 [286,4]	1,52 [289,0]

eV), voi kertoa titaanidioksidin pinnalle adsorboituneesta tyypestä tai sen yhdisteistä [84]. Lisäksi näytteillä havaittiin hiiltä, joka on todennäköisesti suureksi osaksi ke-  
rääntynyt titaanidioksidin pinnalle huoneilma-altistuksen aikana. Hiilen 1s-piikkiin sovitettiin hiilen muodostamat sidoskomponentit, C–C/N/H (284,9 eV), C–O (286, 6/286,4 eV) ja (O–)C=O (288,9/289,0 eV) [79].

Mittaustuloksista havaittiin, että molempien näytteiden titaanidioksidikalvo sisältää Ti<sup>4+</sup> hapetusasteen lisäksi myös titaanin matalampia Ti<sup>3+</sup>- ja Ti<sup>2+</sup>-hapetusasteita ja happivakansseja. Lisäksi ALD-kasvatuksen jälkeen titaanidioksidi sisälsi tyypeä, joka hävisi 500 °C:ssa tehdyn hapetuksen seurauksena. Titaanin matalammat hapetusasteet ja happivakanssit muodostavat johtavuusvyön alapuolelle defektitiloja, jotka pienentävät energian-aukon suuruutta ja parantavat näkyvän valon absorptiota [41]. Tämä voi johtaa myös ”mustan” titaanidioksidin muodostumiseen [43]. Ti<sup>3+</sup>- ja Ti<sup>2+</sup>-hapetusasteiden sekä happivakanssien lisäksi titaanidioksidin rakenteeseen sitoutuneet tyypiatomit voivat vaikuttaa energia-aukon ominaisuuksiin [5]. Tyypidouppaus voi aiheuttaa energia-aukkoon donori- tai akseptoritiloja, jotka helpottavat elektronien virittymistä valenssivyöltä johtavuusvyölle [85]. Lisäksi lämmityskäsittelyn vaikutuksia analysoitiin laskemalla mittaustulosten perusteella O–Ti-sidosten ja titaanin suhteelliset osuudet toisiinsa sekä titaanin matalampien hapetusasteiden osuus titaanidioksidissa. Lasketut tulokset on esitetty taulukossa 8.2. Tuloksista havaittiin, että ALD-kasvatuksen jälkeen titaanidioksidikalvossa oli vähemmän happea kuin stoikiometrisesti pitäisi olla (O<sup>2-</sup>/Ti < 2). Huoneilmassa tehdyn lämmityskäsittelyn seurauksena titaanidioksidi hapettui ja O<sup>2-</sup>/Ti-suhde oli 2,03, joka vastaa paremmin stoikiometristä titaanidioksidia. 500 °C:ssa tehty hapetus lisäsi happiatomien määrää titaanidioksidin hilarakenteessa, mikä vähensi titaanin matalampien hapetusasteiden ja happivakanssien osuuksia. Sen sijaan Iancu *et al.* havaitsivat atomikerrokskasvatetuissa titaanidioksidikalvoissa happea olevan ylimäärin, mutta myös O/Ti-suhteen kasvamisen 500 °C:ssa hapessa tehdyssä lämmityk-

**Taulukko 8.2** Titaanin ja hapen kemiallisten tilojen atomiprosenttien avulla lasketut arvot hapen ja titaanin suhteelle sekä titaanin matalampien hapetusasteiden suhteellinen osuus atomikerroskasvatuksen jälkeisessä ja 500 °C:ssa hapetetussa titaanidioksidiohukalvossa.

Mitattu näyte	$O^{2-}/Ti$	$Ti^{3+/2+}/Ti$
ALD-kasvatuksen jälkeen	1,94	0,07
Hapetus 500 °C	2,03	0,03

sessä. Heidän mukaansa ylimäärin happea sisältävä titaanidioksidi toimii p-tyyppin puolijohteena ja tyypidoupattu n-tyyppin puolijohteena. Hapessa tehdyn lämmityksen seurauksena tyyppi poistuu titaanidioksidikalvosta ja hapen määrä kasvaa, jolloin titaanidioksidi muuttuu p-tyyppin puolijohteeksi. [20] Sen sijaan titaanin matalammat hapetusasteet viittaavat happivakansseihin, jotka tekevät titaanidioksidista ominaisuuksiltaan n-tyyppin puolijohteen. [21] Iancu *et al.* mukaan myös varauksenkuljettajien konsentraatio ja liikkuvuus sekä titaanidioksidin resistiivisyys muuttuvat tyypidouppauksen ja hapessa tehdyn lämmityskäsittelyn seurauksena. Verrattuna kasvatuksen jälkeiseen näytteeseen 500 °C:ssa hapessa tehdyssä lämmityksessä titaanidioksidin varauksenkuljettajien konsentraatio laski ja liikkuvuus sekä resistiivisyys kasvoivat. [20]

## 8.2 Kalvonpaksuus ja taitekerroin

Piin päälle kasvatettujen 30 nm:n titaanidioksidiohukalvojen kalvonpaksuudet ja taitekertoimet mitattiin ellipsometrillä. Taulukkoon 8.3 on koottu ellipsometrin antamat ALD-syklien perusteella arvioitujen 30 nm:n titaanidioksidiohukalvojen paksuudet ja taitekertoimet helium-neon-laserin aallonpituudella (632,8 nm) jälkikäsittelmättömälle ja 500 °C:ssa hapetetulle titaanidioksidille. Titaanidioksidiohukalvolta saaduista tuloksista havaittiin, että ohukalvon paksuus ja taitekerroin kasvavat hapettavissa olosuhteissa tehdyssä lämmityskäsittelyssä. Kerrospaksuuden ja taitekertoimen kasvaminen voivat viitata titaanidioksidin hilarakenteen muuttumiseen. Martin *et al.* mukaan titaanidioksidin kiteytyessä anataasiksi tai rutiiliksi sen taitekerroin kasvaa, mikä voidaan selittää titaanidioksidin rakenteen tiheyden kasvamisella. Heidän tuloksissaan magnetronisputteroinnilla kasvatetun titaanidioksidin taitekerroin oli jälkikäsittelmättömänä amorfisena  $\sim 2,1$  ja 500 °C:ssa ilmassa tehdyn lämmityksen jälkeen  $\sim 2,3$ . [59] Jellison Jr. *et al.* määrittivät spektroskooppisella ellipsometrillä anataasiohukalvon taitekertoimeksi  $\sim 2,5$  eV sekä bulkkianataasin ordinaariseksi ja ekstraordinaariseksi taitekertoimeksi  $\sim 2,4$  ja  $\sim 2,3$  ja vastaavasti bulkkirutiilille  $\sim 2,5$  ja  $\sim 2,9$  [86]. Verrattuna ellipsometrimittaustuloksiin ordinaarinen taitekertoimen arvo on samaa luokkaa kuin 500 °C:ssa hapetetulla 30 nm:n

**Taulukko 8.3** Ellipsometrin antamat kalvonpaksuus- ja taitekerrointulokset atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömälle ja 500 °C:ssa hapetetulle 30 nm:n titaanidioksidihutkalvolle.

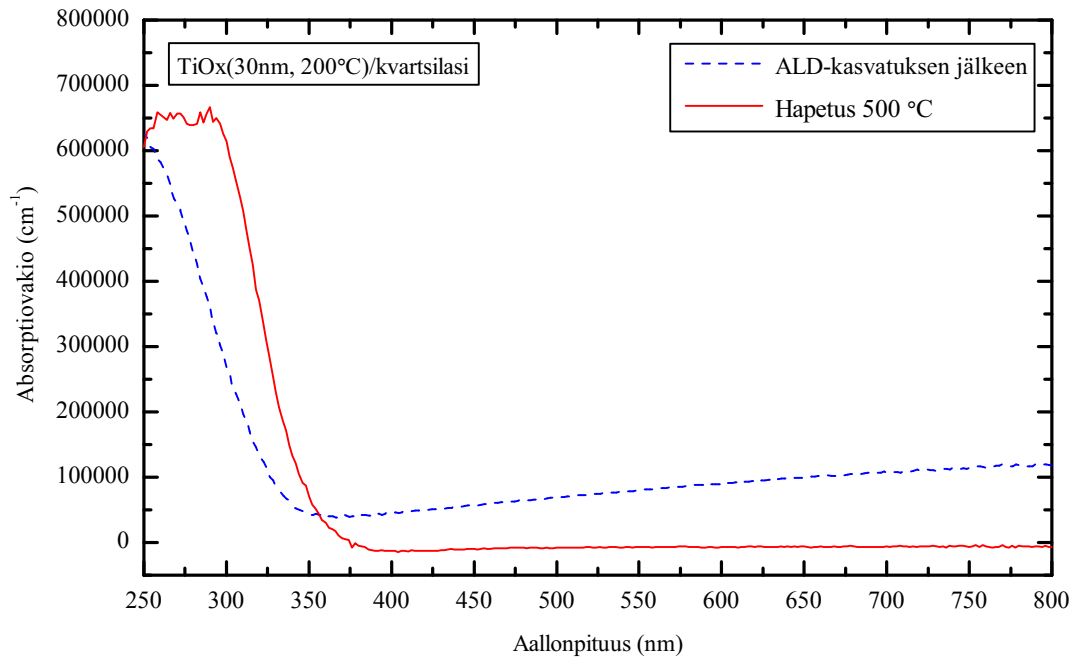
Mitattu näyte	Kalvonpaksuus (nm)	Taitekerroin
30 nm ALD-kasvatuksen jälkeen	28,6	2,131
30 nm hapetus 500 °C	32,1	2,625

titaanidioksidikalvolla. Myös Iancu et al. havaitsivat titaanidioksidin kalvonpaksuuden kasvamisen hapessa tehdyn lämmityksen seurauksena. Kalvonpaksuuden kasvua voidaan selittää amorfisen titaanidioksidin kiteytymisellä ja raekoon kasvamisella. Lisäksi ellipsometrituloksiin voivat vaikuttaa muuttuva pinnankarheus sekä piin ja titaanidioksidin rajapinnan piioksidikerroksen kasvaminen hapettavissa olosuhteissa tehdyssä lämmityksessä. [20]

### 8.3 Absorptiovakio ja energia-aukko

Titaanidioksidin absorptiovakion määrittämiseksi kvartsilasin päälle kasvatettujen 30 nm:n titaanidioksidikalvojen reflektanssi ja transmittanssi mitattiin UV/Vis/NIR-spektrofotometrillä. Kuvassa 8.1 esitetyt titaanidioksidikalvojen absorptiovakiot laskettiin mittaustuloksista kaavojen 6.3 ja 6.4 avulla. Absorptiovakioista havaittiin, että jälkikäsittelemätön titaanidioksidi absorboi tehokkaammin sähkömagneettista säteilyä näkyvän valon aallonpituusalueen ympäristössä, mutta sen absorptioreuna vasta aallonpituudella  $\sim 350$  nm ( $h\nu = 3,54$  eV). Sen sijaan 500 °C:ssa hapettavissa olosuhteissa lämmitetyn titaanidioksidin absorptiovakio lähtee nousemaan jyrkemmin aallonpituudella  $\sim 380$  nm ( $h\nu = 3,26$  eV). Näkyvän valon aallonpituusalueella jälkikäsitelty TiO<sub>2</sub>-kalvo läpäisee lähes 100 % valosta. Titaanidioksidinäytteiden erilaiset absorptio-ominaisuudet selittävät silmillä nähtävät erot ”mustan” ja ”valkoisen” titaanidioksidin välillä. ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemätön titaanidioksidi on väriltään ”musta”, koska se absorboi paremmin näkyvää valoa. Sen sijaan hapettavissa olosuhteissa lämmitetty titaanidioksidi on heikon näkyvän valon absorption vuoksi väriltään ”valkoista”. Teng *et al.* mukaan ”mustan” titaanidioksidin sisäinen energia-aukko (*intrinsic band gap*) on suurempi kuin ”valkoisen” rutiilikidemuodossa olevan titaanidioksidin, mutta happivakanssien ja Ti–H-sidosten aiheuttamasta titaanidioksidin pintakerroksen epäjärjestyneisyydestä johtuen muodostuu johtavuusvyön alle tilatiheys. Näillä tiloilla olevat elektronit vaativat johtavuusvyölle virittyäkseen vähemmän energiaa, jolloin ”musta” titaanidioksidi voi absorboida fotoneja laajalla alueella näkyvän valon ympäristössä. [87] Lindgren *et al.* tutkivat typpidouppauksen vaikutusta titaanidioksidikalvon ominaisuuksiin. Heidän määrittämä douppaamattoman tai erittäin vähän doupatun rutiilin absorptiovakio





**Kuva 8.1:** Spektrofotometrin integroivalla pallolla mitatun ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömän ja lämpötilassa 500 °C hapetetun 30 nm:n titaanidioksidikalvon transmittanssi- ja reflektanssitulosten avulla määritetty absorptiovakio näkyvän valon aallonpituusalueen ympäristössä.

aallonpituusalueella 350–800 eV vastaa lähes 500 °C:ssa hapetetun titaanidioksidin absorptiovakiota. [88]

Absorptiovakioiden ja kaavan 6.5 avulla piirrettiin Tauc-kuvaajat titaanidioksidin energia-aukon määrittämiseksi. Piirretyt Tauc-kuvaajat on esitetty liitteessä B. Tauc-kuvaajien perusteella määritetyt titaanidioksidin energia-aukkojen suuruudet ominaisuuksiltaan suorien, epäsuorien, sallittujen ja kiellettyjen energia-aukkojen kombinaatioille on esitetty taulukossa 8.4. Tauc-kuvaajista määritetyistä energia-aukkojen suuruuksista havaittiin, että kaikkien energia-aukkojen suuruudet pienenevät lämpötilassa 500 °C tehdyn hapetuksen seurauksena. Myös Martin *et al.* havaitsivat titaanidioksidin energia-aukon pienenemisen lämmityksen seurauksena. He määrittivät amorfisen titaanidioksidin epäsuoraksi sallituksi energia-aukoksi 3,33 eV ja 500 °C:ssa tehdyn lämmityksen jälkeen 3,28 eV. [59] Energia-aukon suuruus voi muuttua myös titaanidioksidin kiderakenteen mukaan. Dang *et al.* määrittivät plasma-avusteisella atomikerroskasvatuksella kasvatetun amorfisen titaanidioksidin suoraksi sallituksi energia-aukoksi 3,7 eV ja vastaavasti 500 °C:ssa tehdyn lämmityksen jälkeen anataasiksi kiteytyneelle kalvolle 3,6 eV [89]. Alexander määrittä työssään ana-

**Taulukko 8.4** Absorptiovakioiden perusteella piirrettyjen Tauc-kuvaajien avulla määritetyt energia-aukot elektronivoltteina suoralle sallitulle, suoralle kielletylle, epäsuoralle sallitulle ja epäsuoralle kielletylle energia-aukolle atomikerroskasvatuksen jälkeiselle ja 500 °C:ssa hapetetulle 30 nm:n titaanidioksidikalvolle.

Energia-aukon suuruudet (eV)				
Mitattu näyte	Suora (sallittu)	Epäsuora (sallittu)	Suora (kielletty)	Epäsuora (kielletty)
ALD-kasvatuksen jälkeen	4,0	3,6	3,6	3,6
Hapetus 500 °C	3,7	3,2	3,3	3,1

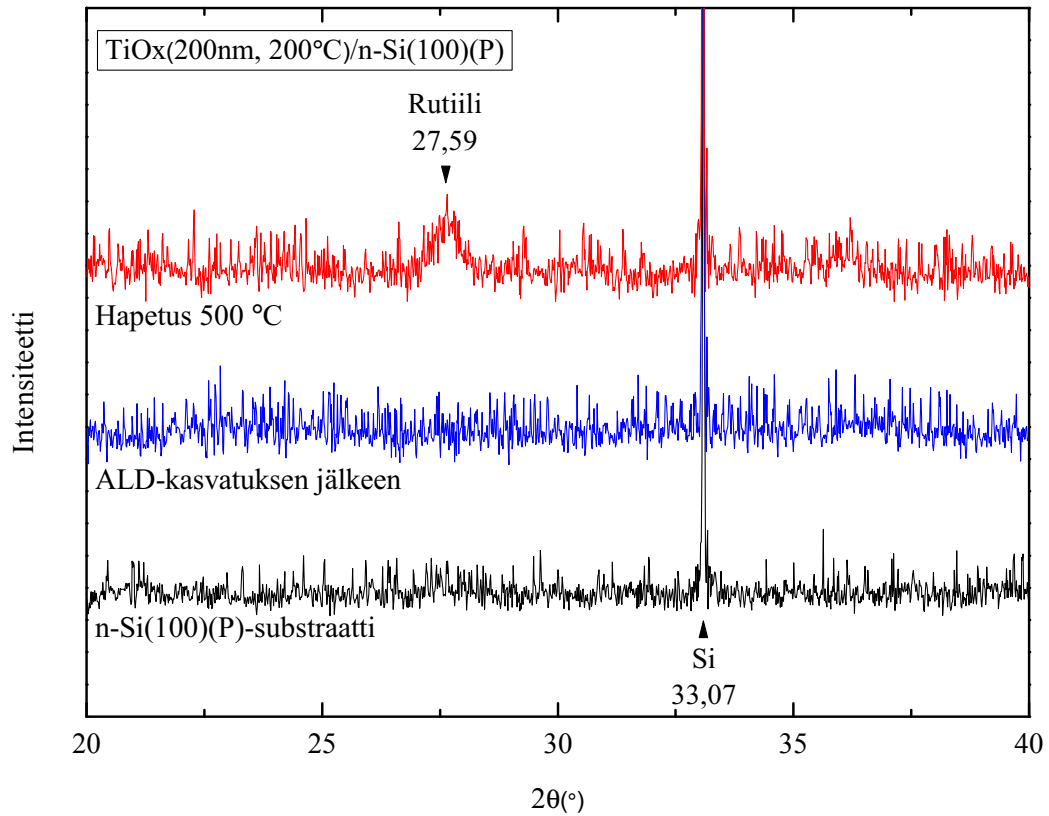
taasin epäsuoraksi sallituksi energia-aukoksi  $\sim 3,3$  eV ja vastaavasti rutiilille  $\sim 3,0$  eV. Hänen mukaansa rutiilin (110)-erilliskiteen energia-aukon olisi suora sallittu, mutta ohutkalvon energia-aukko saattaa olla epäsuora sallittu esimerkiksi hilassa olevien jännitysten takia. [65, s. 250] Kavan *et al.* mukaan anataasin ja rutiilin epäsuorat sallitut energia-aukot olisivat 3,2 eV ja 3,0 eV [90]. Myös Saha *et al.* määrittivät tutkimuksessaan epäsuoraksi sallituksi energia-aukoksi amorfiselle titaanidioksidille ja anataasille  $\sim 3,2$ – $3,3$  ja rutiilille  $\sim 3,0$  [91]. Tuloksissa havaittu epäsuoran sallitun energia-aukon pieneneminen lämmityksen ja kiteytymisen seurauksena vastaa myös kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia. Täten 500 °C:ssa hapetetun titaanidioksidin energia-aukko viittaisi kiteytyneeseen titaanidioksidiin ja jälkikäsittelemättömän amorfiseen rakenteeseen.

## 8.4 Muut tulokset

Röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopiolla, ellipsometrillä ja UV/Vis/NIR-spektrofotometrillä saatujen tulosten lisäksi tutkimuksen tukena hyödynnettiin röntgendiffraktiolla ja Raman-spektroskopiolla saatuja tuloksia titaanidioksidikalvon kiderakenteesta sekä PEC-kennolla ja aurinkosimulaattorilla tehtyjä mittauksia titaanidioksidifotoanodin suorituskyvystä valosähkökemiallisessa kennossa. Röntgendiffraktiomittaukset suoritti Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laboratorion professori Essi Sarlin.

### 8.4.1 Kiderakenne

Titaanidioksidin kiderakenteen määrittämiseksi näytteet mitattiin röntgendiffraktiolla ja Raman-spektroskopiolla. Mittaukset suoritettiin 200 nm:n paksuisille titaanidioksidikalvoille riittävän signaalin saamiseksi. XRD-tulokset n-Si(100)(P)-piisubstraatilta sekä jälkikäsittelemättömältä ja 500 °C:ssa hapetetulta titaanidioksidikalvolta on esitetty kuvassa 8.2. Tuloksissa nähtiin kaikissa näytteissä  $2\theta$ -kulmassa

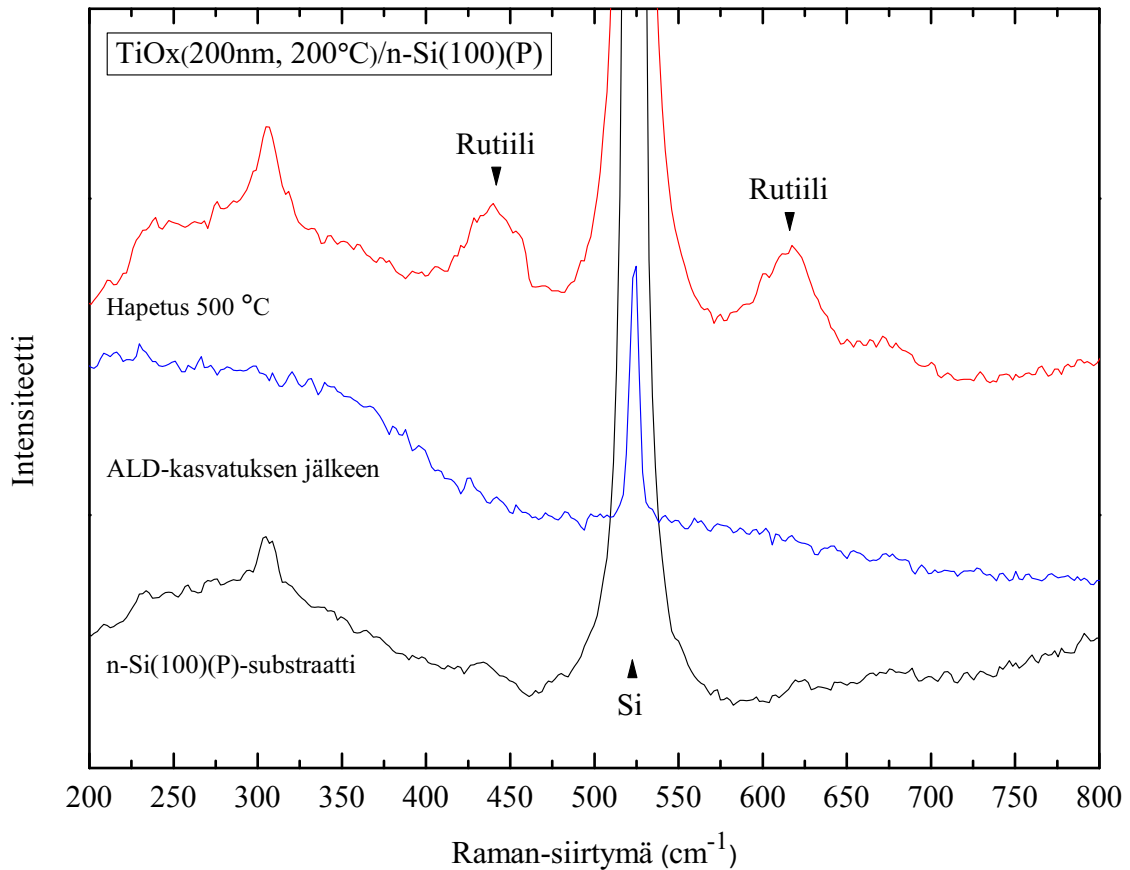


**Kuva 8.2:** Piisubstraatin, ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömän ja lämpötilassa 500 °C hapetetun titaanidioksidihutkalvon röntgendiffraktiomittaukset. Kuvaan on merkitty tunnistettuihin rutiilin ja piin kiderakenteisiin liittyvät piikit. Mittaukset on suorittanut professori Essi Sarlin Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopinlaitokselta.

33,07° oleva piisubstraatista aiheutuva piikki. Lisäksi 500 °C:ssa tehdyn hapetuksen jälkeen havaittiin  $2\theta$ -kulmassa 27,59° oleva rutiilin (110)-piikki [91]. Atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemätön titaanidioksidi oli röntgendiffraktiomittausten perusteella amorfista.

XRD-mittauksen lisäksi n-Si(100)(P)-piisubstraatti, ALD-kasvatettu jälkikäsittelemätön, 500 °C:ssa hapetettu 200 nm:n titaanidioksidikalvo mitattiin Raman-spektroskoopilla, jolla saadut mittaustulokset on esitetty kuvassa 8.3. Kaikilla näytteillä havaittiin piisubstraatista aiheutuva Raman-siirtymä. Lisäksi röntgendiffraktiomittauksia tukien Raman-spektroskopi tuloksissa havaittiin 500 °C:ssa hapetetulla näytteellä rutiilin Raman-siirtymät, joita ei nähty jälkikäsittelemättömällä näytteellä. [92].

Röntgendiffraktio- ja Raman-spektroskopiamittausten perusteella 200 °C:ssa atomikerroskasvatettu titaanidioksidi on kasvatuksen jälkeen rakenteeltaan amorfista ja kiteytyy rutiiliksi 500 °C:ssa tehdyn hapetuksen seurauksena. Titaanidioksidin ki-

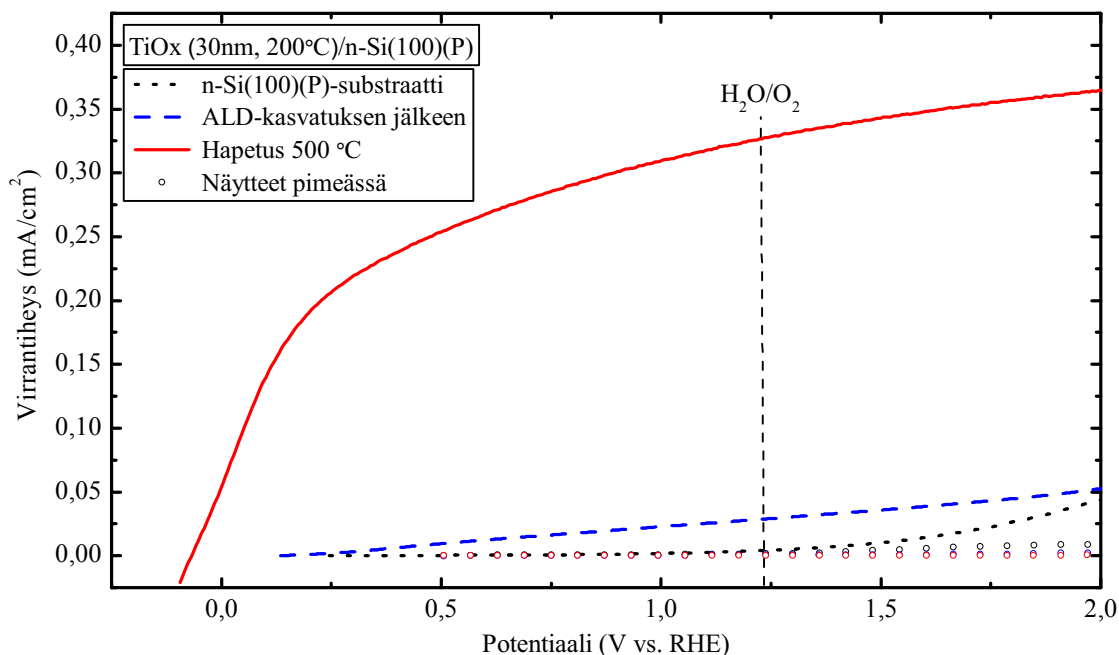


**Kuva 8.3:** Piisubstraatin, ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömän ja 500 °C:ssa hapetetun titaanidioksidihutkalvon Raman-spektroskopi tulokset. Kuvaan on merkitty tunnistettuihin rutiiliin ja piin kiderakenteisiin viittaavat piikit.

teytyminen rutiiliksi voi selittää myös muilla mittausmenetelmillä saatuja tuloksia, kuten Tauc-kuvaajista määritetyn energia-aukon pienenemisen. Lisäksi ellipsometrillä mitatut tulokset lämmityskäsittelyn vaikutuksesta kalvonpaksuuteen ja taitekerrotimeen voidaan selittää titaanidioksidin rakenteen järjestäytymisellä ja raekoon kasvamisella.

#### 8.4.2 Suorituskyky valosähkökemiallisessa kennossa

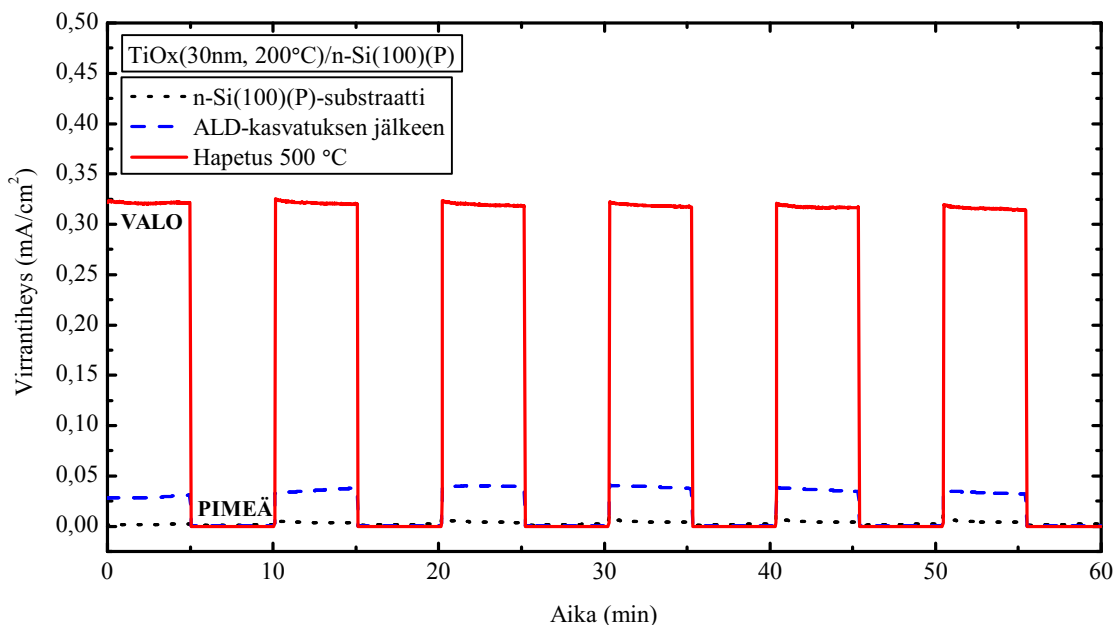
Piisubstraatin päälle kasvatettujen titaanidioksidifotoanodien suorituskykyä valosähkökemiallisessa kennossa tutkittiin aurinkosimulaattorin ja PEC-kennon avulla. PEC-mittaukset suoritettiin 30 nm:n paksuisille titaanidioksidinäytteille. Aurinkosimulaattorin valoteho oli 100 mW/cm<sup>2</sup> ja elektrolyytinä käytettiin 1 M NaOH-liuosta (pH = 13,6). Kuvassa 8.4 on esitetty PEC-kennoon asetetun n-Si(100)(P)-substraatin sekä jälkikäsittelemättömän ja 500 °C:ssa hapetetun titaanidioksidifo-



**Kuva 8.4:** PEC-kennon virrantiheys potentiaalin funktiona piisubstraatin, ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömän ja lämpötilassa 500 °C hapetetun titaanidioksidifotoanodin ollessa valossa tai pimeässä. Aurinkosimulaattorin valoteho oli 100 mW/cm<sup>2</sup> ja elektrolyyttinä käytettiin 1 M NaOH-liuosta (pH = 13,6). Potentiaali esitetty suhteessa reversiibeliin vetyelektrodiin.

toanodin muodostama virrantiheys kennon potentiaalin funktiona sekä aurinkosimulaattorin ollessa päällä että pois päältä. Kuvaajan potentiaali on suhteessa reversiibeliin vetyelektrodiin (*RHE*, *reversible hydrogen electrode*). Mittaustuloksista havaittiin, että millään näytteistä virrantiheyttä ei syntynyt pimeässä. Sen sijaan valon ollessa päällä n-Si(100)(P)-substraatti sekä atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemätön titaanidioksidi saivat aikaan pienen virrantiheyden ja 500 °C:ssa hapetettu huomattavasti suuremman. Lämmityskäsitellylle titaanidioksidille veden hapetuspelkistyspotentiaalia, 1,23 V, vastaava virrantiheys valossa oli 0,33 mA/cm<sup>2</sup>. Lisäksi 500 °C:ssa hapetetun kynnyspotentiaali oli matalampi kuin ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömällä näytteellä.

Lisäksi titaanidioksidifotoanodien korroosionkestoa tutkittiin 1 M NaOH -elektrolyyttiliuoksessa (pH = 13,6) mittaamalla n-Si(100)(P)-substraatin sekä jälkikäsittelemättömän ja 500 °C:ssa hapetetun titaanidioksidifotoanodin muodostamaa virrantiheyttä ajan funktiona pitäen valoa vuorotellen 5 minuuttia päällä ja 5 minuuttia pois päältä. Mittauksen aikana potentiaali pidettiin vakiona veden hapetuspelkistyspotentiaalissa, 1,23 V *vs.* RHE. Näytteistä ainoastaan 500 °C:ssa hapetettu titaanidioksidikalvo oli stabiili elektrolyyttiolosuhteissa tuottaen valossa vakiona

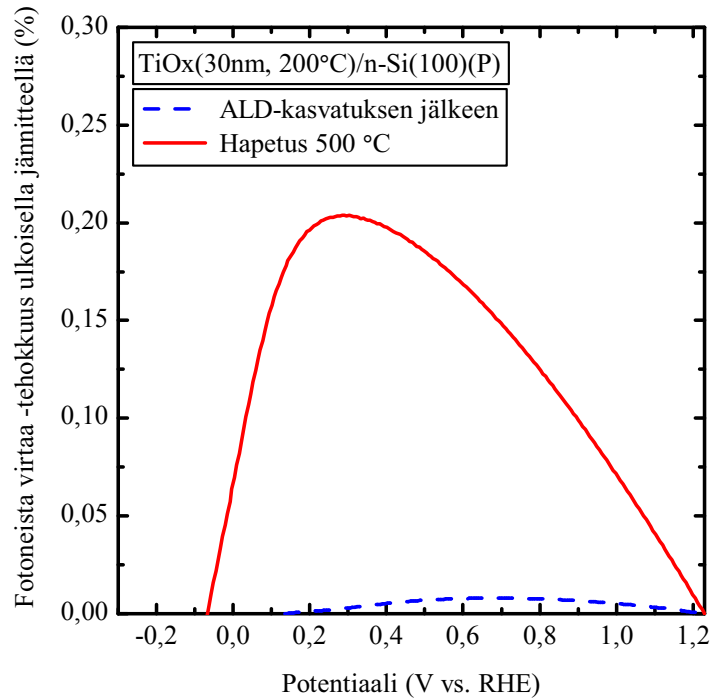


**Kuva 8.5:** PEC-kennon virrantiheys valossa ja pimeässä piisubstraatilla, ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömällä ja lämpötilassa 500 °C hapetetulla titaanioksidifotoanodilla. Aurinkosimulaattorin valoteho oli 100 mW/cm<sup>2</sup> ja elektrolyytinä käytettiin 1 M NaOH-liuosta (pH = 13,6). Potentiaali pidetty vakiona arvossa 1,23 V suhteessa reversiibeliin vetylektrodiin.

pysyvän 0,33 mA/cm<sup>2</sup> virrantiheyden. Sen sijaan atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömän näytteen aikaansaama virrantiheys valossa nousi 30 minuuttiin asti, mutta alkoi sen jälkeen laskea. Tämä viittaa titaanioksidikalvon liukenemiseen elektrolyytinesteeseen. Jälkikäsittelemätön TiO<sub>2</sub>-kalvo ei siis ole stabiili 1 M NaOH -liuoksessa.

Jälkikäsittelemättömän ja 500 °C:ssa hapetetun titaanioksidifotoanodin tehokkuudet määritettiin kaavalla 3.5 laskettavan ABPE-tehokkuuden eli ulkoisen jännitteen aikana olevan fotoneista virtaa -tehokkuuden avulla. Hapettavissa olosuhteissa 500 °C:ssa lämmitetty titaanioksidifotoanodi saavutti noin 0,20 %:n hyötysuhteen ulkoisen jännitteen ollessa noin 0,3 V. Tehokkuus oli huomattavasti parempi kuin ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömällä näytteellä ja lisäksi 500 °C:ssa hapetetun titaanioksidifotoanodin ABPE-käyrän huippu saavutettiin pienemmällä ulkoisella jännitteellä.

Valosähkökemiallista suorituskykyä testaavien mittausten perusteella 500 °C:ssa hapetettu, hilarakenteeltaan järjestäytyneempi ”valkoinen” titaanioksidi toimii paremmin valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa kuin ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemätön, amorfinen ”musta” titaanioksidi. Tutkittu ”musta” titaanioksi-



**Kuva 8.6:** Kaavalla 3.5 laskettu fotoneista virtaa -tehokkuus (ABPE) ulkoisella jännitteellä potentiaalin funktiona ALD-kasvatuksen jälkeen käsittelemättömällä ja lämpötilassa 500 °C hapetetulla titaanidioksidifotoanodilla. Aurinkosimulaattorin valoteho oli 100 mW/cm<sup>2</sup> ja elektrolyytinä käytettiin 1 M NaOH-liuosta (pH = 13,6). Potentiaali esitetty suhteessa reversiibeliin vetyelektrodiin.

dikalvo ei ollut stabiili elektrolyyttiolosuhteissa sekä sillä saatava virrantiheys ja ABPE-tehokkuus olivat selvästi heikommät verrattuna lämpökäsiteltyyn titaanidioksidiin. Sen sijaan McDowell *et al.* mukaan ALD-kasvatettu amorfinen titaanidioksidi olisi stabiili ja suojaisi piisubstraattia elektrolyytinestessä tapahtuvalta korroosiolta. Tutkimuksessa n-Si/TiO<sub>2</sub>-rakenteen päälle oli lisätty myös ohut katalyyttikerros nikkeliä. [45] Huomioitavaa PEC-kennolla ja aurinkosimulaattorilla saaduissa tuloksissa on teflonista valmistetun PEC-kennon heijastava vaikutus, joka aiheuttaa vahvistusta mitatuissa virrantiheyden arvoissa.

## 9 YHTEENVETO

Valosähkökemiallinen veden hajottaminen on yksi potentiaalisista menetelmistä hyödyntää auringon valon energiaa varastoimalla sitä valosähkökemiallisenkennon avulla vetymolekyylien kemiallisiin sidoksiin. Tämän jälkeen vedystä voidaan tuottaa sähköä esimerkiksi vetypolttokennoilla. Titaanidioksidi on yksi PEC-kennossa hyödynnettävistä puolijohdefotoanodimateriaaleista. Tässä työssä tutkittiin 200 °C:ssa atomikerroskasvatetun titaanidioksidin valosähkökemiallisen veden hajottamisen kannalta olennaisia ominaisuuksia sekä hapettavissa olosuhteissa 500 °C:ssa suoritettun lämmityksen vaikutuksia titaanidioksidikalvoon. Tavoitteena oli löytää korrelaatioita titaanidioksidin ominaisuuksien ja valosähkökemiallisen veden hajottamisen suorituskyvyn välille. Tutkimustuloksia voidaan hyödyntää yhä tehokkaampien atomikerroskasvatettua titaanidioksidia käyttävien fotoanodien valmistuksessa.

Tutkitut titaanidioksidikalvot valmistettiin atomikerroskasvatuslaitteistolla kasvatuslämpötilassa 200 °C. ALD-kasvatuksessa käytetyt prekursorit olivat TDMAT ja deionisoitu vesi. Vaatimuksiltaan erilaisia mittauksia varten substraatteina käytettiin n-tyypin fosforidoupattua piitä (n-Si(100)(P)) ja kvartsilasia. Lisäksi titaanidioksidia kasvatettiin substraateille sekä 30 nm:n että 200 nm:n paksuiset kalvot. Mittausmenetelminä käytettiin röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa, ellipsometriaa sekä UV/Vis/NIR-spektrofotometriä. Lisäksi tutkimuksen tukena hyödynnettiin röntgendiffraktion, Raman-spektroskopian sekä aurinkosimulaattorin ja PEC-kennon avulla saatuja tuloksia.

Tutkimuksessa saatujen tulosten perusteella TDMAT- ja H<sub>2</sub>O-prekursoreilla 200 °C:n lämpötilassa ALD-kasvatettu jälkikäsittelemätön titaanidioksidikalvo on rakenteeltaan amorfista ja näkyvää valoa absorboivaa ”mustaa” titaanidioksidia. Näkyvän valon absorptiota voidaan selittää XPS-mittauksissa havaituilla titaanidioksidin rakenteessa olevilla titaatin matalammilla Ti<sup>3+/2+</sup>-hapetusasteilla ja happivakansseilla tai pintakerrosten epäjärjestyksellä, jotka voivat muodostaa energia-aukkoon tilatiheyttä ja mahdollistaa energialtaan matalampien fotonien absorboitumisen [41, 42, 43, 87]. Titaanidioksidin rakenteeseen sitoutunut tyyppi voi myös pienentää energiaaukkoa ja vaikuttaa absorptio-ominaisuuksiin [5]. Amorfisen ”mustan” titaanidioksidin taitekertoimeksi saatiin 2,1 ja Tauc-kuvaajien avulla määritetyksi epäsuoraksi



sallituksi energia-aukoksi 3,6 eV. ALD-kasvatettu titaanidioksidikalvo kiteytyi hapettavissa olosuhteissa 500 °C:ssa tehdyn lämmityksen seurauksena rutiiliksi, jolloin sen näkyvän valon absorptio heikkeni ja titaanidioksidi muuttui ”valkoiseksi”. Lämmityskäsittely lisäsi titaanidioksidin rakenteessa olevien happiatomien määrää ja vähensi titaanin matalampien hapetusasteiden osuutta titaanidioksidikalvossa. Lisäksi TiO<sub>2</sub>-kalvossa ollut tyyppi hävisi 500 °C:ssa tehdyssä hapetuksessa. Titaanidioksidin hilassa olevien happiatomien lisääntyminen sekä kalvon kiteytyminen rutiiliksi ja raekoon kasvaminen havaittiin myös titaanidioksidikalvon paksuuden kasvamisena. Rutiilikidemuodossa olevan ”valkoisen” titaanidioksidin taitekertoimeksi saatiin 2,6 ja Tauc-kuvaajien avulla määritetyksi epäsuoraksi sallituksi energia-aukoksi 3,2 eV. Erot jälkikäsittelemättömän ja 500 °C:ssa hapetetun titaanidioksidin taitekertoimessa ja energia-aukossa voidaan selittää amorfisen rakenteen muuttumisella rutiiliksi. Valosähkökemialliselta suorituskyvyltään hapettavissa olosuhteissa 500 °C:ssa lämmitetty titaanidioksidifotoanodi oli elektrolyyttiolosuhteissa korroosiota kestävä sekä huomattavasti tehokkaampi kuin jälkikäsittelemätön amorfisen titaanidioksidi tai puhdas piisubstraatti, jotka eivät olleet stabiileja elektrolyyttinesteessä. 500 °C:ssa hapetettu n-Si(100)(P)/TiO<sub>2</sub>-fotoanodi tuotti veden hapetus-pelkistyspotentiaalissa, 1,23 V, virrantiheyden 0,33 mA/cm<sup>2</sup> ja veden hajottamisreaktiolle 0,20 %:n ABPE-tehokkuuden ulkoisen jännitteen ollessa 0,3 V.

Työn tutkimusta olisi tulevaisuudessa mielenkiintoista laajentaa tutkimalla kapaleessa 2.2 esitettyjä atomikerroskasvatuksen kasvatusparametrien vaikutuksia titaanidioksidikalvoon ja sen ominaisuuksiin valosähkökemiallisessa veden hajottamisessa. Lisäksi tutkimuksen kohteena voisivat olla erilaisien jälkikäsitteilyjen, kuten työssä tai tyhjiössä tehdyn lämmityksen tai vedytyksen vaikutukset titaanidioksidikalvoon. Titaanidioksidia hyödyntävien fotoanodien jatkokehitys voisi sisältää mahdollisesti ”valkoisen” rutiilin ja ”mustan” amorfisen atomikerroskasvatetun titaanidioksidin yhdistämisen kerrosrakenteeksi. Myös Chen *et al.* tai McDowell *et al.* tutkimuksissa esitetyn iridiumin, nikkelin tai vastaavan katalyytin lisääminen n-Si(100)(P)/TiO<sub>2</sub>-fotoanodin päälle voisi olla potentiaalinen jatkotutkimuksen kohde [45, 9].

## LÄHTEET

- [1] van de Krol, R. ja Grätzel, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Springer, New York, 2012. 321 sivua.
- [2] Chen, Z., Dinh, H.N. ja Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*, Springer, New York, 2013. 126 sivua.
- [3] Cui, H., Zhao, W., Yang, C., Yin, H., Lin, T., Shan, Y., Xie, Y., Gu, H. ja Huang, F. Black TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8612; DOI: 10.1039/c4ta00176a.
- [4] Chen, X., Liu, L., Yu, P.Y. ja Mao, S.S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science* 331 (2011) 746; DOI: 10.1126/science.1200448.
- [5] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. ja Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 293 (2001) 269; DOI: 10.1126/science.1061051.
- [6] Kääriäinen, T., Cameron, D., Kääriäinen, M. ja Sherman, A. *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications*, toinen painos. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey ja Scrivener Publishing, Massachusetts 2013. 263 sivua.
- [7] Miikkulainen, V., Leskelä, M., Ritala, M. ja Puurunen, R.L. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 021301.
- [8] Hwang, Y.J., Hahn, C., Liu, B. ja Yang, P. Photoelectrochemical Properties of TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays: A Study of the Dependence on Length and Atomic Layer Deposition Coating *ACS Nano* 6 (2012) 5060–5069; DOI: 10.1021/nn300679d.
- [9] Chen, Y.W., Prange, J.D., Dühnen, S., Park, Y., Gunji, M., Chidsey, C.E.D. ja McIntyre, P.C. Atomic layer-deposited tunnel oxide stabilizes silicon photoanodes for water oxidation. *Nature Materials* 7 (2011) 539–544; DOI: 10.1038/NMAT3047.
- [10] Hu, S., Shaner, M.R., Beardslee, J.A., Lichtermann, M., Brunshwig, B.S. ja Lewis, N.S. Amorphous TiO<sub>2</sub> coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science* 344 (2014) 1005–1009; DOI: 10.1126/science.1251428.

- [11] Kol'tsov, S.I. ja Aleskovskii, V.B. Reaction of titanium tetrachloride with silica gel. *Zh. Prikl. Khim.* 40 (1967) 907.
- [12] Kol'tsov, S.I., Sveshnikova, G.V. ja Aleskovskii, V.B. Reaction of titanium tetrachloride with silicon. *Izv. VUZ Khim. Khim. Tekhnol.* 12 (1969) 562–564.
- [13] Sveshnikova, G.V., Kol'tsov, S.I. ja Aleskovskii, V.B. Interaction of titanium tetrachloride with hydroxylated silicon surface. *Zh. Prikl. Khim.* 43 (1970) 430–431.
- [14] T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films, U.S. Patent No. 4058430 (1977).
- [15] Walter, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Mi, Q., Santori, E.A. ja Lewis, N.S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* 110 (2010) 6446–6473; DOI: 10.1021/cr1002326.
- [16] Mao, S.S. ja Chen, X. Selected nanotechnologies for renewable energy applications *Int. J. Energy Res.* 31 (2007) 619–636; DOI: 10.1002/er.1283.
- [17] Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV). [viitattu 22.7.2016] Saatavissa: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/469858?lang=fi&region=FI>
- [18] Xie, Q., Jiang, Y.-L., Detavernier, C., Deduytsche, D., Van Meirhaeghe, R.L., Ru, G.-P., Li, B.-Z., Qu, X.-P. Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> from tetrakisdimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H<sub>2</sub>O. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 083521; DOI: 10.1063/1.2798384
- [19] Elam, J.W., Schuisky, M., Ferguson, J.D. ja George, S.M. Surface chemistry and film growth during TiN atomic layer deposition using TDMAT and NH<sub>3</sub>. *Thin Solid Films* 436 (2003) 145–156; DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00533-9.
- [20] Iancu, A.T., Logar, M., Park, J. ja Prinz, F.B. Atomic Layer Deposition of Undoped TiO<sub>2</sub> Exhibiting p-Type Conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 5134–5140; DOI: 10.1021/am5072223.
- [21] Nowotny, M.K., Bak, T., Nowotny, J. Electrical Properties and Defect Chemistry of TiO<sub>2</sub> Single Crystal. I. Electrical Conductivity. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16270–16282.
- [22] Zuo, F., Wang, L., Wu, T., Zhang, Z., Borchardt, D. ja Feng, P. Self-Doped Ti<sup>3+</sup> Enhanced Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11856–11857; DOI: 10.1021/ja103843d.

- [23] Reiners, M., Xu, K., Aslam, N., Devi, A., Waser, R. ja Hoffmann-Eifert, S. Growth and Crystallization of  $\text{TiO}_2$  Thin Films by Atomic Layer Deposition Using a Novel Amido Guanidinate Titanium Source and Tetrakisdimethylamido-titanium. *Chemistry of Materials* 25 (2013) 2934–2943; DOI: 10.1021/cm303703r.
- [24] Lee, C.-S., Kim, J., Son, J.Y., Choi, W. ja Kim, H. Photocatalytic functional coatings of  $\text{TiO}_2$  thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 628–633; DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.06.037.
- [25] Lee, C.-S., Kim, J., Gu, G.H., Jo, D.-H., Park, C.G., Choi, W. ja Kim, H. Photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared on Galvanized Iron substrate by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 518 (2010) 4757–4761; DOI: 10.1016/j.tsf.2010.01.015.
- [26] Hu, S., Shaner, M.R., Beardslee, J.A., Lichtermann, M., Brunschwig, B.S. ja Lewis, N.S. Supplementary Materials for Amorphous  $\text{TiO}_2$  coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science* 344 (2014) 1005; DOI: 10.1126/science.1251428.
- [27] Jin, C., Liu, B., Lei, Z. ja Sun, J. Structure and photoluminescence of the  $\text{TiO}_2$  films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone *Nanoscale Research Letters* 10 (2015) 95; DOI: 10.1186/s11671-015-0790-x.
- [28] O'Regan, B. ja Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [29] Szczyrbowski, J., Bräuer, G., Teschner, G. ja Zmelty, A. Antireflective coatings on large scale substrates produced by reactive twin-magnetron sputtering. *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 25–29.
- [30] Majewski, L.A., Schroeder, R. ja Grell, M. One Volt Organic Transistor. *Adv. Mater.* 17 (2005) 192–196; DOI: 10.1002/adma.200400809.
- [31] Fujishima, A. ja Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238 (1972) 37–38; DOI: 10.1038/238037a0.
- [32] Khaselev, O. ja Turner, J.A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting. *Science* 280 (1998) 425–427; DOI: 10.1126/science.280.5362.425.

- [33] Licht, S. Multiple Band Gap Semiconductor/Electrolyte Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6281–6294; DOI: 10.1021/jp010552j.
- [34] Polman, A. ja Atwater, H.A. Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics. *Nature Materials* 11 (2012) 174–177; DOI: 10.1038/nmat3263.
- [35] Lewis, N.S. Chemical Control of Charge Transfer and Recombination at Semiconductor Photoelectrode Surfaces. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6900–6911; DOI: 10.1021/ic051118p.
- [36] Tan, M.X., Kenyon, C.N. ja Lewis, N.S. Experimental Measurement of Quasi-Fermi Levels at an Illuminated Semiconductor/Liquid Contact. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4959–4962; DOI: 10.1021/j100070a002.
- [37] Khan, S.U.M., Al-Shahry, M. ja Ingler Jr., W.B. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>. *Science* 297 (2002) 2243–2245; DOI: 10.1126/science.1075035.
- [38] Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5. [viitattu: 6.8.2016] Saatavissa: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [39] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. ja Bahnemann, D.W. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986; DOI: dx.doi.org/10.1021/cr5001892.
- [40] Nozik, A.J. ja Memming, R. Physical Chemistry of Semiconductor–Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13061–13078; DOI: 10.1021/jp953720e.
- [41] Justicia, I., Garcia, G., Vázquez, L., Santiso, J., Ordejón, P., Battiston, G., Gerbasi, R. ja Figueras, A. Self-doped titanium oxide thin films for efficient visible light photocatalysis: An example: Nonylphenol photodegradation. *Sensors and Actuators B: Chemical* 109 (2005) 52–56; DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.021.
- [42] Liu, X., Zhu, G., Wang, X., Yuan, X., Lin, T. ja Huang, F. Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis. *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600452; DOI: 10.1002/aenm.201600452.
- [43] Chen, X., Liu, L. ja Huang, F. Black titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1861–1885; DOI: 10.1039/C4CS00330F.
- [44] Sasikala, R., Shirole, A., Sudarsan, V., Sakuntala, T., Sudakar, C., Naik, R. ja Bharadwaj, S.R. Highly dispersed phase of SnO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by polyol-mediated route: Photocatalytic activity for hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3621–3630; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.02.085.

- [45] McDowell, M.T., Lichtermann, M.F., Carim, A.I., Liu, R., Hu, S., Brunschwig, B.S. ja Lewis, N.S. The Influence of Structure and Processing on the Behavior of TiO<sub>2</sub> Protective Layers for Stabilization of n-Si/TiO<sub>2</sub>/Ni Photoanodes for Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 15189–15199; DOI: 10.1021/acsami.5b00379.
- [46] Briggs, D. ja Grant, J.T. Perspectives on XPS and AES. Kirjassa Briggs, D ja Grant, J.T., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 1, s. 1–30. IM Publications ja SurfaceSpectra Limited, Manchester ja Charlton, 2003.
- [47] Tipler, P.A. ja Llewellyn, R.A. *Modern Physics*, kuudes painos. W.H. Freeman and Company, New York, 2012. 702 sivua.
- [48] The Nobel Prize in Physics 1921. [viitattu 5.11.2016] Saatavissa: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1921/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/)
- [49] Hannula, M. Silanointiparametrien vaikutus sähkökemiallisesti passivoidun austeniittisen teräksen pinnalle rakentuvan biofunktionaalisen seossilaaniohutkalvon koostumukseen. Diplomityö. Tampere, 2013. Tampereen teknillinen yliopisto, Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan tiedekunta. 105 sivua.
- [50] Briggs, D. XPS: Basic Principles, Spectral Features and Qualitative Analysis. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 2, s. 31–56. IM Publications ja SurfaceSpectra Limited, Manchester ja Charlton, 2003.
- [51] Seppänen, R., Kervinen, M., Parkkila, I., Karkela, L. ja Meriläinen, P. *MAOL-taulukot*, toinen painos. Otava, Helsinki, 2005. 167 sivua.
- [52] Kolasinski, K.W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, toinen painos. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, 503 sivua.
- [53] Ratner, B.D. ja Castner, D.G. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Kirjassa Vickerman, J.C. ja Gilmore, I.S., *Surface Analysis: The Principal Techniques*, luku 3, s. 47–112. John Wiley & Sons, Ltd, toinen painos, 2009.
- [54] Moulder, J.F., Stickel, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., ja Chastain, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992, 261 sivua.
- [55] Drummond, I.W. XPS: Instrumentation and Performance. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*,

- luku 5, s. 117–144. IM Publications ja SurfaceSpectra Limited, Manchester ja Charlton, 2003.
- [56] Brundle, C.R., Watts, J.F. ja Wolstenholme, J. X-ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopy. Kirjassa Cazes, J., *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition*, luku 13, s. 399–427. Marcel Dekker, 2009.
- [57] Tompinks, H.G. ja Irene, E.A. *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew, Inc., 2005. 891 sivua.
- [58] Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 388 sivua.
- [59] Martin, N., Rousselot, C., Rondot, D., Palmino, F. ja Mercier, R. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment. *Thin Solid Films* 300 (1997) 113–121; DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09510-7.
- [60] Valo ja spektri: Sähkömagneettinen säteily. [viitattu 10.5.2017] Saatavissa: <http://www.geo.fmi.fi/oppimateriaali/envisat/valonsade/spektri.html>.
- [61] Tompkins, H.G. *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press, Inc., 1993. 260 sivua.
- [62] Perkampus, H.-H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992. 244 sivua; DOI: 10.1007/978-3-642-77477-5.
- [63] LAMBDA UV/Vis and UV/Vis/NIR Spectrophotometers. [viitattu 20.5.2017] Saatavissa: [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO\\_LAMBDA8509501050.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_LAMBDA8509501050.pdf).
- [64] Applications and Use of Integrating Spheres With the LAMBDA 650 and 850 UV/Vis and LAMBDA 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometers. [viitattu 20.5.2017] Saatavissa: [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74191APP\\_LAMBDA650IntegratingSpheres.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74191APP_LAMBDA650IntegratingSpheres.pdf).
- [65] Alexander, J.C. *Surface Modifications and Growth of Titanium Dioxide for Photoelectrochemical Water Splitting*. Springer Theses, Sveitsi, 2016. 336 sivua.
- [66] LAMBDA 650/750/850/950/1050: Accessories for LAMBDA Series. [viitattu 21.5.2017] Saatavissa: [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-135972BRO\\_009201B\\_0LambdaAccessories.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-135972BRO_009201B_0LambdaAccessories.pdf).

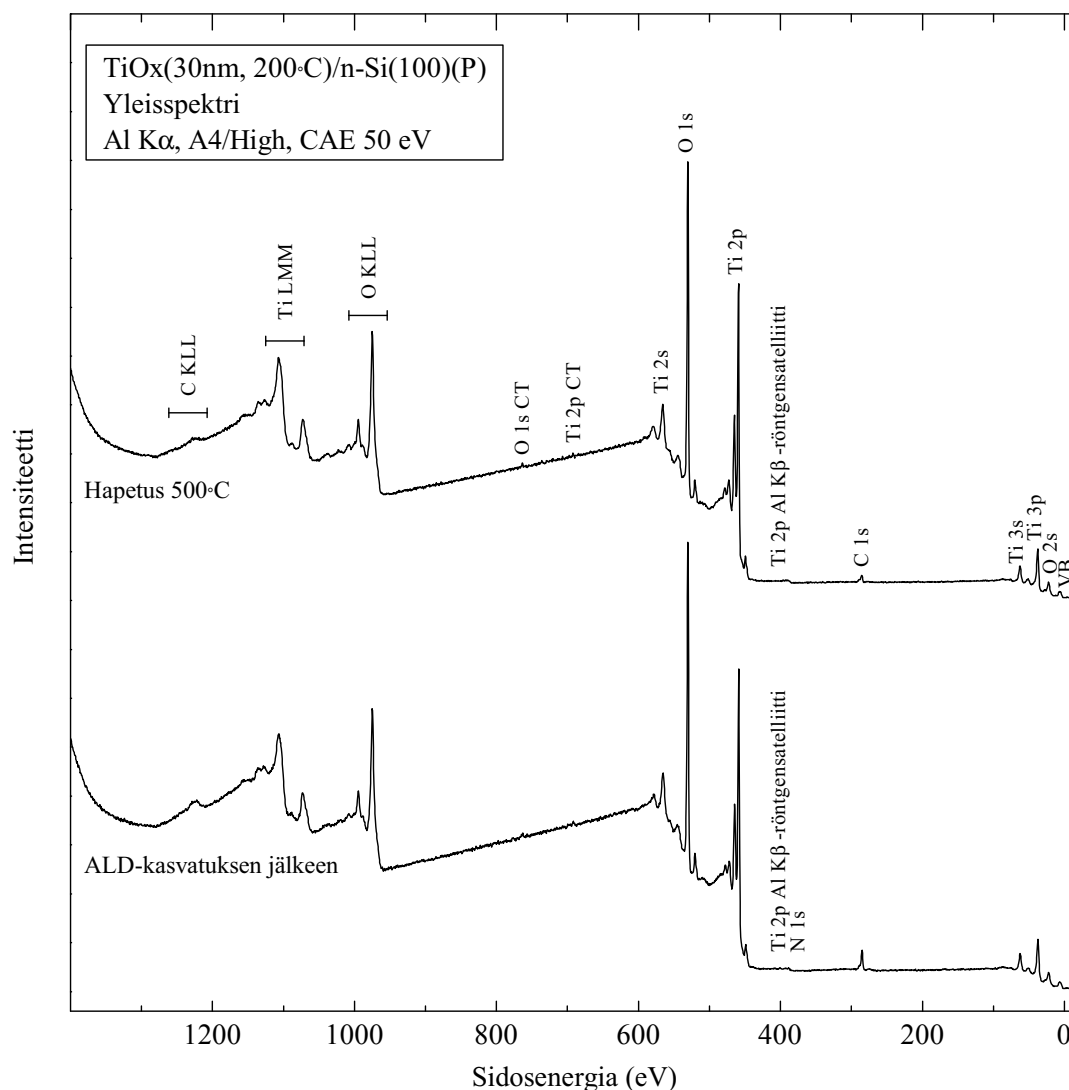
- [67] Hishikawa, Y., Nakamura, N., Tsuda, S., Nakano, S., Kishi, Y. ja Kuwano, Y. Interference-Free Determination of the Optical Absorption Coefficient and the Optical Gap of Amorphous Silicon Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991) 1008–1014; DOI: 10.1143/JJAP.30.1008.
- [68] Introduction to Picosun ALD. Picosun Oy. [viitattu 27.5.2017] Saatavissa: <http://www.miics.net/archive/getfile.php?file=212>.
- [69] SUNALE<sup>TM</sup> ALD R200 Advanced: Safety, operating and maintenance manual. Picosun Oy, 2012.
- [70] Lahtonen, K., Lampimäki, M., Jussila, P., Hirsimäki, M. ja Valden, M. Instrumentations and Analytical Methods of an X-ray Photoelectron Spectroscopy–Scanning Tunneling Microscopy Surface Analysis System for Studying Nanostructured Materials. *Review of Scientific Instruments*, 77 (8) 083901-1–083901-9, 2006. DOI: 10.1063/1.2221539.
- [71] Argus: Next Generation Hemispherical Analyser. Scienta Omicron [viitattu 30.5.2017] Saatavissa: <http://www.scientaomicron.com/en/products/334/1054>.
- [72] Weimer, J.J. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., 2012. DOI: 10.1002/0471266965.com105.pub2.
- [73] The AutoEL III: Automatic Ellipsometer. [viitattu 7.6.2017] Saatavissa: [http://www.sitekprocess.com/objects/catalog/product/extras/3255\\_Rudolph%20Auto%20EL-%20III%20Detailed%20specifications.pdf](http://www.sitekprocess.com/objects/catalog/product/extras/3255_Rudolph%20Auto%20EL-%20III%20Detailed%20specifications.pdf).
- [74] Technical Specifications for the LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR and LAMBDA 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometers. PerkinElmer Inc. 2007.
- [75] Fu, Y., Du, H., Zhang, S. ja Huang, W. XPS characterization of surface and interfacial structure of sputtered TiNi films on Si substrate. *Materials Science and Engineering A* 403 (2005) 25–31; DOI: 10.1016/j.msea.2005.04.036.
- [76] XPS Binding Energies (BE) and Scofield’s Relative Sensitivity Factor (RSF) Chart. [viitattu 16.6.2017] Saatavissa: <http://www.nanolabtechnologies.com/pdf/Scofield-Table-of-BEs-and-RSFs.pdf>.
- [77] Hannula, M., Lahtonen, K., Ali-Löytty, H., Zakharov, A.A., Isotalo, T., Saari, J. ja Valden, M. Fabrication of topographically microstructured titanium silicide interface for advanced photonic applications. *Scripta Materialia* 119 (2016) 76–81; DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.03.016.



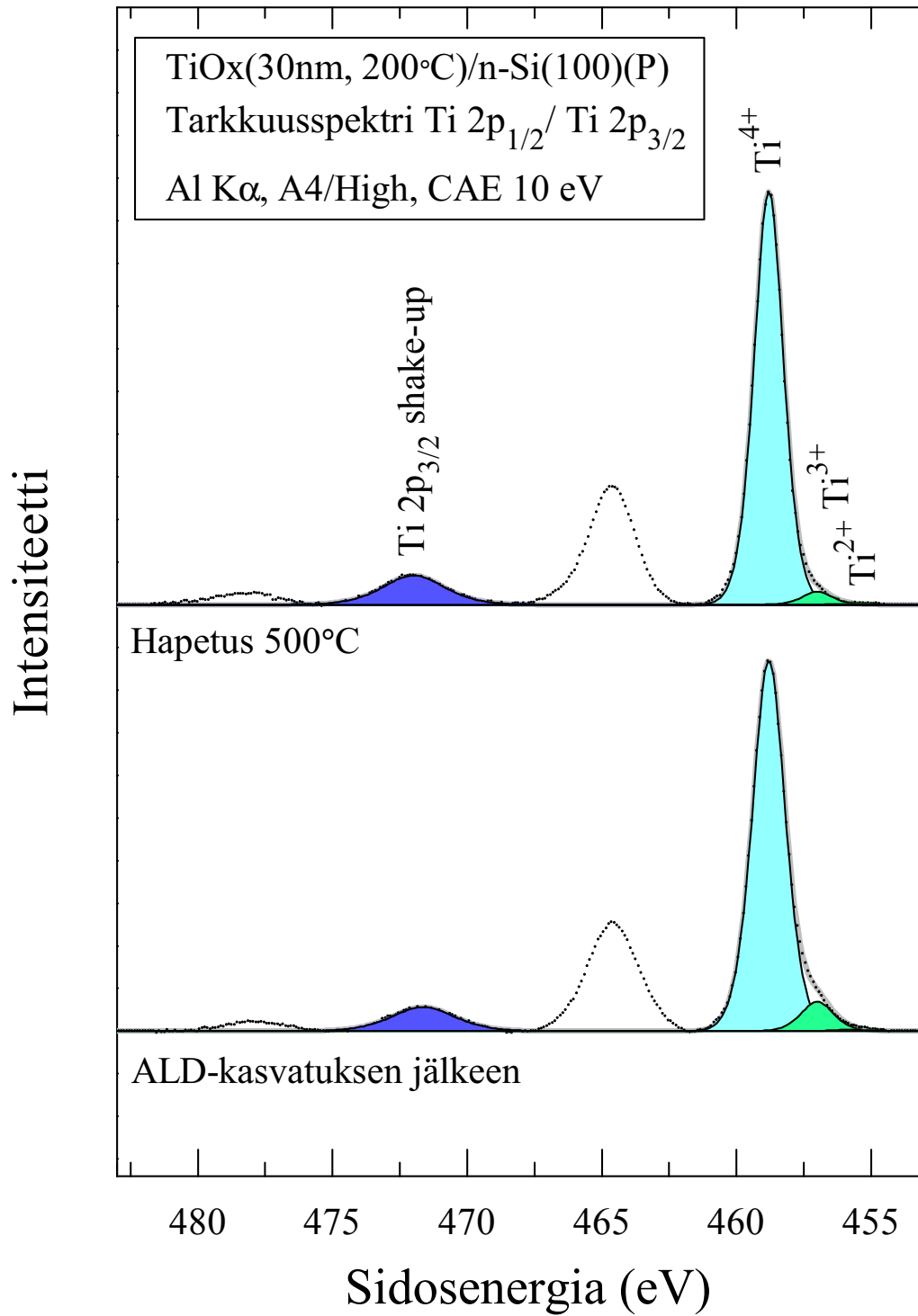
- [78] Bullock, E.L., Patthey, L. ja Steinermann, S.G. Clean and hydroxylated rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surfaces studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface Science* 352–354 (1995) 504–510; DOI: 10.1016/0039-6028(95)01188-9.
- [79] Hiltunen, A., Lahtonen, K., Saari, J., Ojanperä, A., Sarlin, E., Wondraczek, H., Efimov, A., Kaunisto, K., Vivo, P., Maccato, C., Barreca, D., Fardim, P., Tkachenko, N., Valden, M. ja Lemmetyinen, H. Tailored Fabrication of Transferable and Hollow Weblike Titanium Dioxide Structures. *ChemPhysChem* 18 (2017) 64–71; DOI: 10.1002/cphc.201600930.
- [80] Bharti, B., Kumar, S., Lee, H.-N. ja Kumar, R. Formation of oxygen vacancies and  $\text{Ti}^{3+}$  state in  $\text{TiO}_2$  thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports* 6 (2016) 32355; DOI: 10.1038/srep32355.
- [81] Lynch, J., Giannini, C., Cooper, J.K., Loiudice, A., Sharp, I.D. ja Buonsanti, R. Substitutional or Interstitial Site-Selective Nitrogen Doping in  $\text{TiO}_2$  Nanostructures *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 7443–7452; DOI: 10.1021/jp512775s.
- [82] Kim, S.J., Dang, V.-S., Xu, K., Barreca, D., Maccato, C., Carraro, G., Bhakta, R.K., Winter, M., Becker, H.-W., Rogalla, D., Sada, C., Fischer, R.A. ja Devi, A. MOCVD of  $\text{TiO}_2$  thin films from modified titanium alkoxide precursor. *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 1563–1570; DOI: 10.1002/pssa.201532271.
- [83] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1. National Institute of Standards and Technology. [viitattu 19.6.2017] Saatavissa: <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- [84] Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R.P. ja Gopinath, C.S. Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped  $\text{TiO}_2$  Nanocatalyst. *Chem. Mater.* 17 (2005) 6349–6353; DOI: 10.1021/cm052047v.
- [85] Mowbray, D.J., Martinez, J.I., García Lastra, J.M., Thygesen, K.S. ja Jacobsen, K.W. Stability and Electronic Properties of  $\text{TiO}_2$  Nanostructures With and Without B and N Doping. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12301–12308; DOI: 10.1021/jp904672p.
- [86] Jellison Jr., G.E., Boatner, L.A., Budai, J.D., Jeong, B.-S. ja Norton, D.P. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase ( $\text{TiO}_2$ ). *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 9537; DOI: 10.1063/1.1573737.

- [87] Teng, F., Li, M., Gao, C., Zhang, G., Zhang, P., Wang, Y., Chen, L. ja Xie, E. Preparation of black TiO<sub>2</sub> by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 148–149 (2014) 339–343; DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.11.015.
- [88] Lindgren, T., Mwabora, J.M., Avendaño, E., Jonsson, J., Hoel, A., Granqvist, C.-G. ja Lindquist, S.-E. Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5709–5716; DOI: 10.1021/jp027345j.
- [89] Dang, V.-S., Parala, H., Kim, J.H., Xu, K., Srinivasan, N.B., Edengeiser, E., Havenith, M., Wieck, A.D., de los Arcos, T., Fisher, R.A. ja Devi, A. Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition applications and materials science. *Phys. Status Solidi A* 211 (2014) 416–424; DOI: 10.1002/pssa.201330115.
- [90] Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S.E., Klemenz, C. ja Scheel, H.J. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716–6723; DOI: 10.1021/ja954172l.
- [91] Saha, D., Ajimsha, R.S., Rajiv, K., Mukherjee, C., Gupta, M., Misra, P. ja Kukreja, L.M. Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures. *Applied Surface Science* 315 (2014) 116–123; DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.098.
- [92] Swamy, V. Size-dependent modifications of the first-order Raman spectra of nanostructured rutile TiO<sub>2</sub> *Phys. Rev. B* 77 (2008) 195414; DOI: 10.1103/PhysRevB.77.195414.

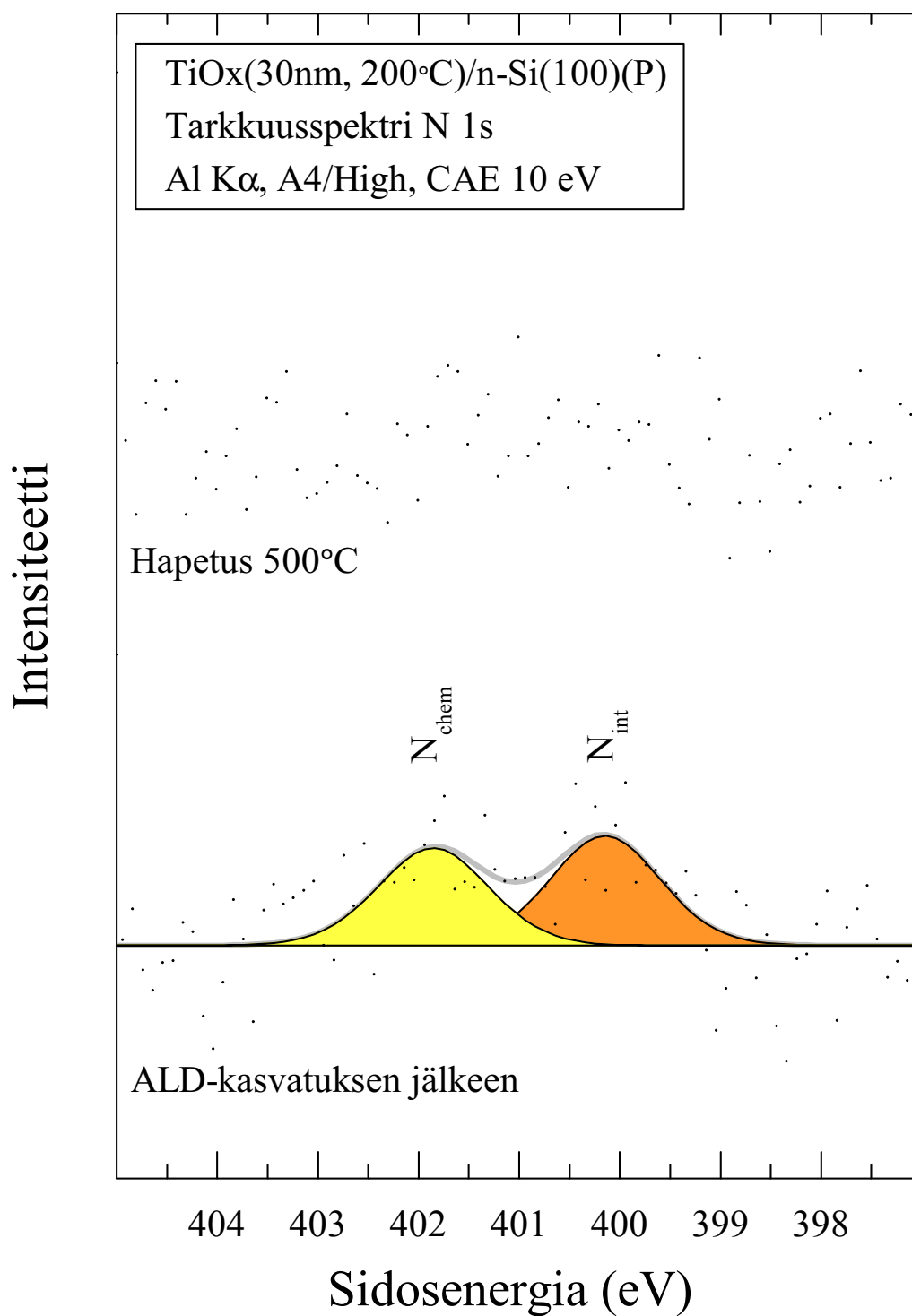
## LIITE A: XPS-SPEKTREJÄ



**Kuva A.1:** Röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopialla mitatut yleisspektrit 200 °C:ssa atomikerrokskasvatuksen jälkeen käsittelemättömältä ja 500 °C:ssa hapetetulta 30 nm:n titaanidioksidikalvolta. Kuvaan on merkitty spektreissä esiintyvät fotoelektroni- ja Auger-piikit, valenssilaita (VB), alumiinin K $\beta$ -röntgensäteilystä aiheutuva röntgensatelliitti sekä magnesium K $\alpha$ -röntgensäteilystä aiheutuvat crosstalk-häiriöpiikit (CT).

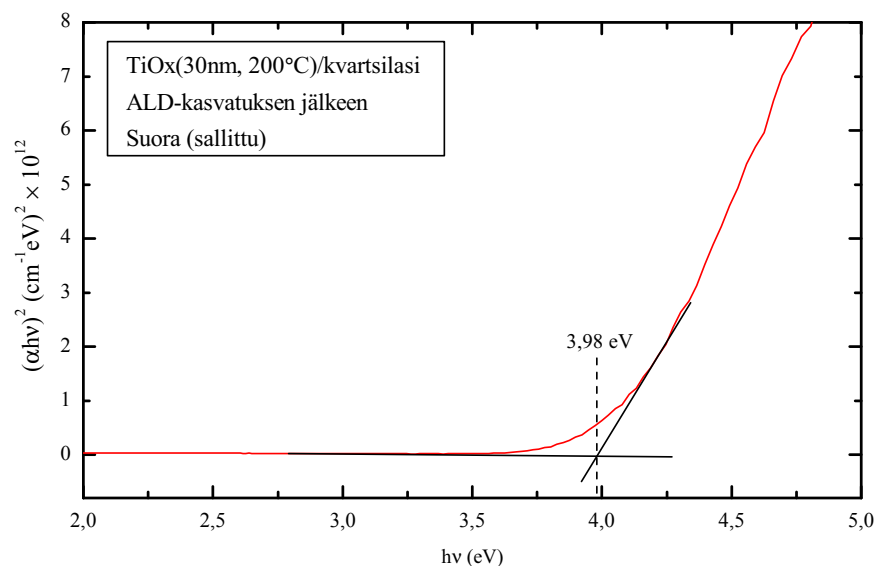


**Kuva A.2:** Röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopialla mitatut Ti 2p -tilan tarkkuusspektrit 200°C:ssa atomikerroksen kasvatuksen jälkeen käsittelemättömältä ja 500°C:ssa hapetetulta 30 nm:n titaanidioksidikalvolta. Kuvaan on merkitty Ti 2p<sub>3/2</sub>-piikkiin titaanin eri hapetusasteita vastaavat sovitetut komponentit sekä Ti 2p<sub>3/2</sub>-piikin shake-up-satelliitti.

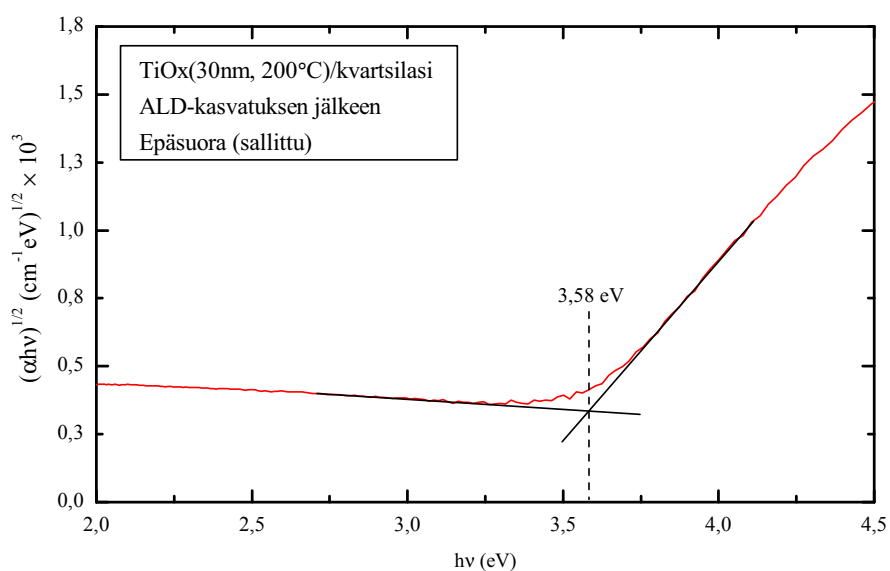


**Kuva A.3:** Röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopialla mitatut N 1s -tilan tarkkuusspektrit 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömältä ja 500 °C:ssa hapeitetulta 30 nm:n titaanidioksidikalvolta. Kuvaan on merkitty typen piikkiin sovitetut komponentit.

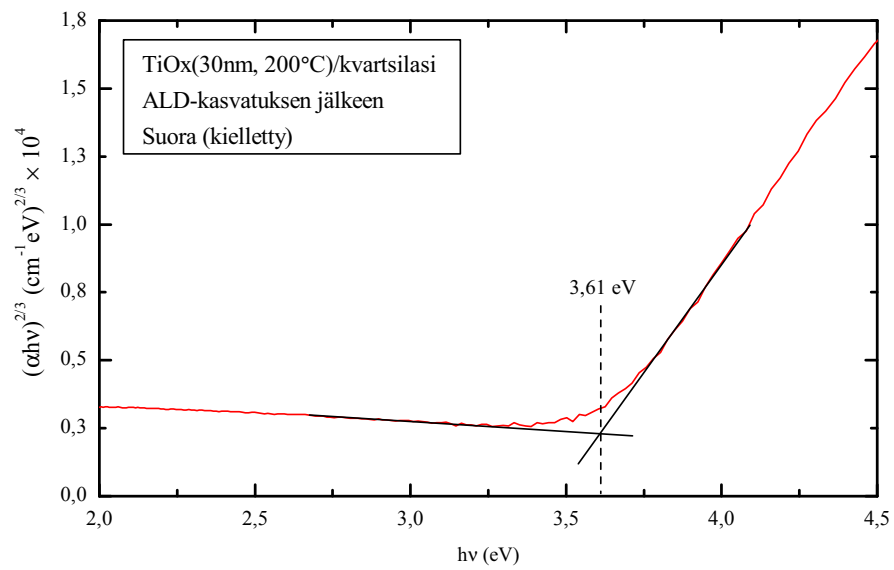
## LIITE B: TAUC-KUVAAJAT



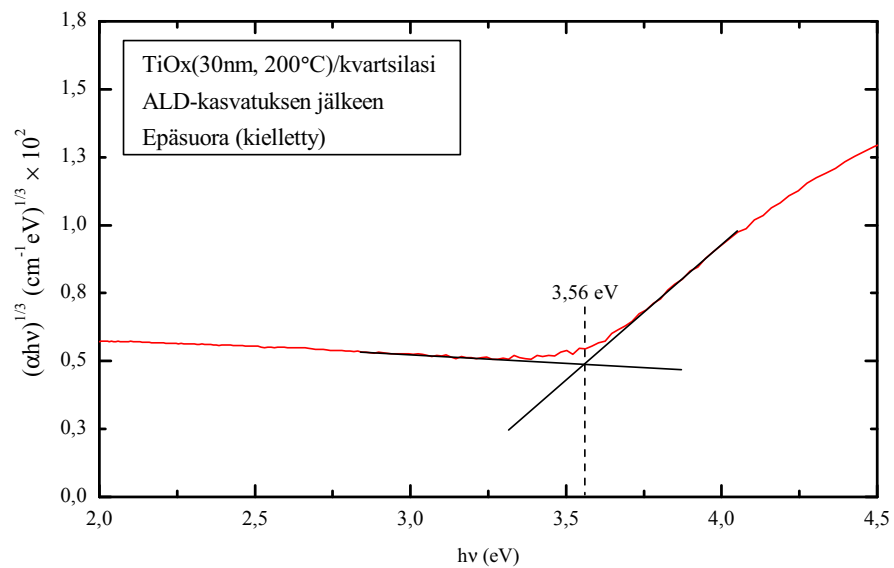
**Kuva B.1:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömän 30 nm:n titaanidioksidikalvon suoralle sallitulle energia-aukolle.



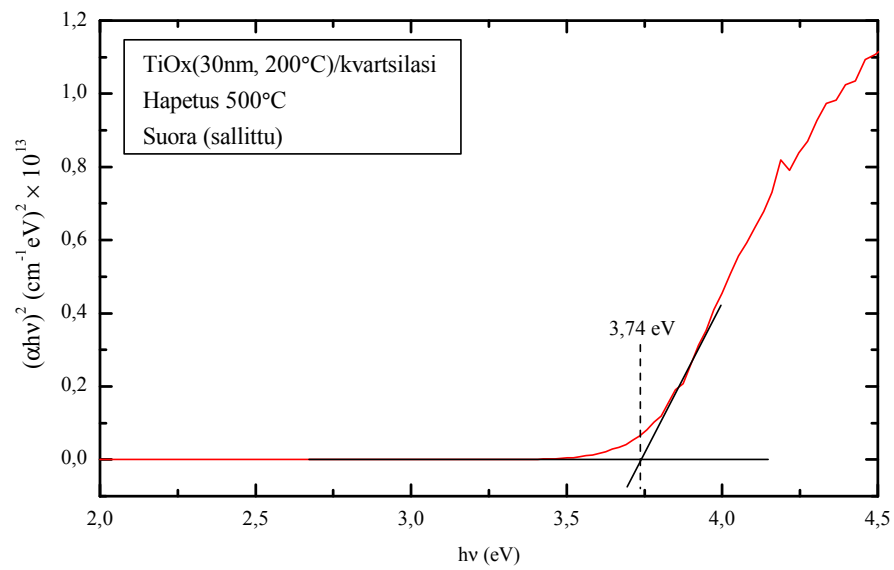
**Kuva B.2:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömän 30 nm:n titaanidioksidikalvon epäsuoralle sallitulle energia-aukolle.



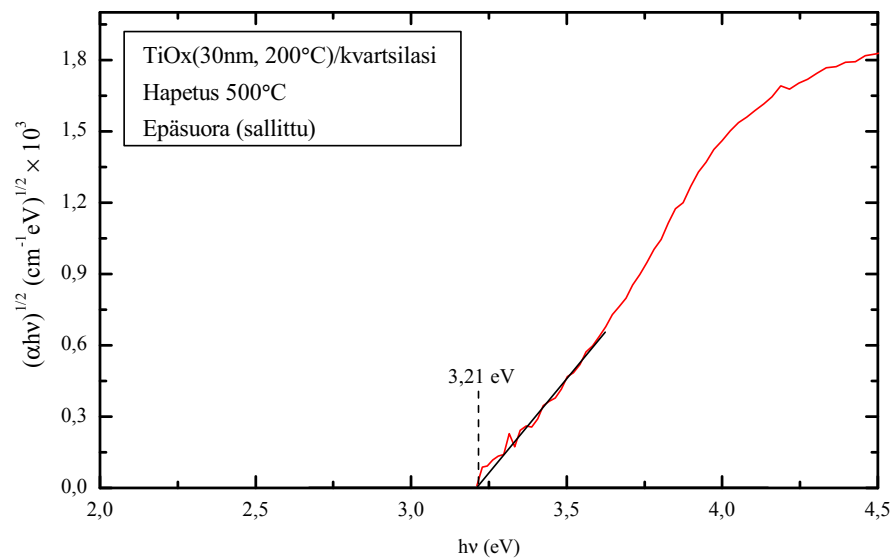
**Kuva B.3:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömän 30 nm:n titaanidioksidikalvon suoralle kielletylle energia-aukolle.



**Kuva B.4:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen käsittelemättömän 30 nm:n titaanidioksidikalvon epäsuoralle kielletylle energia-aukolle.

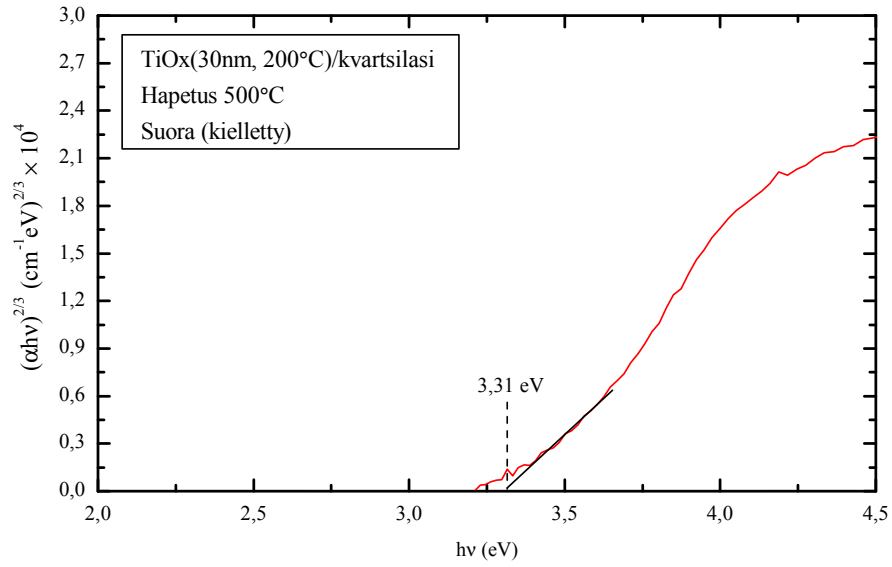


**Kuva B.5:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen 500 °C:ssa hapetetun 30 nm:n titaanidioksidikalvon suoralle sallitulle energia-aukolle.

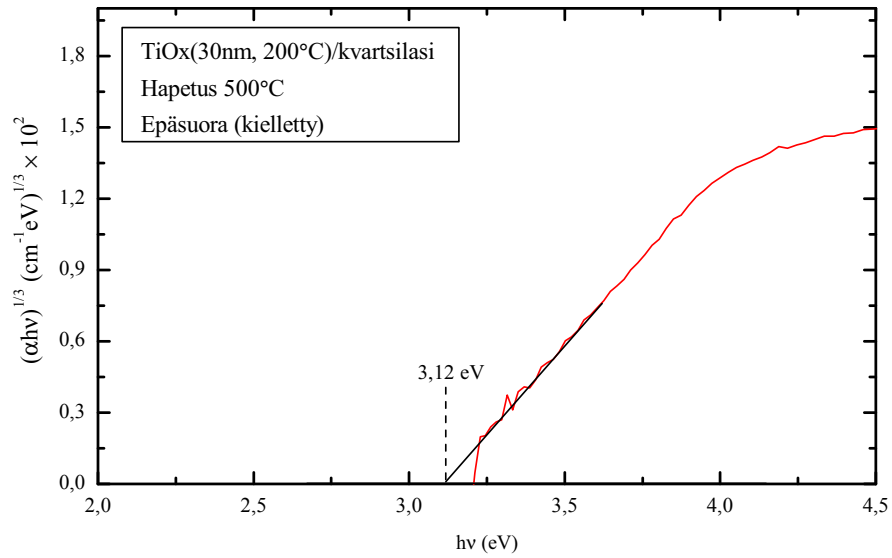


**Kuva B.6:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen 500 °C:ssa hapetetun 30 nm:n titaanidioksidikalvon epäsuoralle sallitulle energia-aukolle.





**Kuva B.7:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen 500 °C:ssa hapetetun 30 nm:n titaanidioksidikalvon suoralle kielletylle energia-aukolle.



**Kuva B.8:** Tauc-kuvaaja 200 °C:ssa atomikerroskasvatuksen jälkeen 500 °C:ssa hapetetun 30 nm:n titaanidioksidikalvon epäsuoralle kielletylle energia-aukolle.